

537489

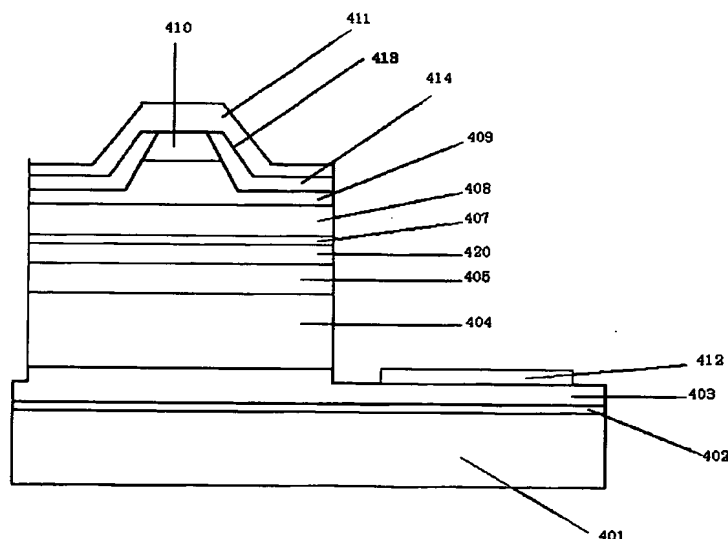


## PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2004/051759 A1**

- (54) Title:** SEMICONDUCTOR OPTICAL DEVICE HAVING QUANTUM WELL STRUCTURE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 量子井戸構造を有する半導体光素子およびその製造方法



**(S7) Abstract:** A quantum well active layer is doped with oxygen. TMG, TMI, O<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> are supplied over an n-type GaN light guide layer (405) at flow rates of 10 sccm, 30 sccm, 20 sccm, and 10 slm, respectively, and an n-type In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N barrier layer (550) of 10 nm thickness is formed. The flow rate of TMI is increased to 50 sccm, and an undoped In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N well layer (553) of 3 nm thickness is formed. This step is repeated three cycles. Thereafter, an n-type In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N barrier layer (550) is formed. Over the thus formed multiple quantum well structure active layer (420), TMG, TMA, (EtCp)<sub>2</sub>Mg as impurities, and NH<sub>3</sub> are supplied at flow rates of 15 sccm, 5 sccm, 5 sccm, and 10 slm, and a p-type Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N cap layer (407) of 20 nm thickness is formed.

〔続葉有〕

**WO 2004/051759 A1**



---

(57) 要約:

量子井戸活性層に酸素をドーピングする。まず n 型 GaN 光ガイド層 405 上に、TMG10sccm, TMI30sccm,  $O_2$  20sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給して 10 nm の n 型  $In_{0.02}Ga_{0.98}N$  障壁層 550 を形成する。つづいて TMI の供給量を 50sccm に増量し、3 nm のアンドープ  $In_{0.2}Ga_{0.8}N$  井戸層 553 を形成する。この工程を 3 周期繰り返し、最後は n 型  $In_{0.02}Ga_{0.98}N$  障壁層 550 で終了する。このように形成した多重量子井戸構造活性層 420 上に TMG15sccm, TMA5sccm, 不純物として  $(EtCp)_2Mg$  5sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給し、厚さ 20 nm の p 型  $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$  キャップ層 407 を形成した。

## 明 細 書

## 量子井戸構造を有する半導体光素子およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、量子井戸構造を有する半導体素子およびその製造方法に関する。

## 背景技術

10 III 族窒化物半導体光素子において、活性層を障壁層と井戸層とが交互に積層された量子井戸構造とする技術が広く用いられている。量子井戸構造の採用により、素子の高出力化を図ることができる。

こうした量子井戸構造の障壁層に対し、通常はシリコンがドーピングされるが、いくつかの文献においてはシリコン以外の不純物を導入することが示唆されている。

15 特開 2001-185758 号公報（特許文献 1）には、2 種類の元素をドナー不純物として用いる技術が記載されている。具体的には、2 族元素をアクセプタ元素とし、ドナー不純物として 4 族元素である炭素（C）、シリコン（Si）、ゲルマニウム（Ge）、錫（Sn）、鉛（Pb）を用いる技術が記載されている。また 4 族元素をアクセプタ元素とした場合には、ドナ  
20 ー不純物として、6 B 族元素の硫黄（S）、セレン（Se）、テルル（Te）を用いることができると記載されている。

特開 2002-185085 号公報（特許文献 2）には、多重量子井戸構造の井戸層もしくは障壁層に導入する不純物として、Si、Ge、O、C、Zn、Be、Mg が例示されている。

25 以上のように、量子井戸構造の障壁層に対しシリコン以外の不純物を導入する可能性がいくつかの公報で示唆されている。しかしながら、これらの公報には、酸素や硫黄等、シリコン以外の不純物を実際に量子井戸構造の半導体層に導入した事実は記載されておらず、これらの不純物を量子井戸に導入

して素子特性を向上させたことの報告もされていない。現在、量子井戸障壁層へ導入する不純物としては、事実上シリコンのみが用いられている。この理由について以下、説明する。

5     その第一の理由は、シリコン以外の不純物のドーピングを行う場合、所望の濃度を導入することが困難だからである。その理由は明らかではないが、シリコンと III 族元素との反応により生成する化合物の蒸気圧に比べ、酸素等、シリコン以外の不純物元素と III 族元素との反応により生成する化合物の蒸気圧が、より高い値を示すことが要因のひとつと推察される。

10    第二の理由は、シリコンと比較した場合、他の不純物元素はキャリア発生効率が劣ると考えられていたからである。実際、シリコンよりも酸素等の不純物の方がキャリア発生効率は低い。

15    第三の理由は、光素子構造を形成するプロセスを考慮すると、シリコン以外の不純物のドーピングは不利と考えられていたからである。半導体レーザの構造を例に挙げて説明すると、当該構造は、たとえば基板上に n 型クラッド層、活性層がこの順で積層した構造となる。この構造を形成するプロセスでは、n 型クラッド層を形成した後、同じ不純物を用いて活性層を形成することが合理的である。n 型クラッド層の形成では、不純物導入効率およびキャリア発生効率に優れ、また、使用実績のあるシリコンが使用される。したがって、その上の活性層を形成するときも、プロセスの効率上、クラッド層  
20    と同じ不純物が使用されるのが現状であった。

25    以上の理由から、量子井戸構造の障壁層に対しシリコン以外の不純物を導入すること、シリコン以外の不純物を導入した量子井戸を素子に応用することは、事実上、行われていなかった。上記公報も、シリコン以外の不純物を導入する可能性を示唆する記載はあっても、それらは抽象的な記載にとどまり、具体的な開示はなされていない。特に、シリコン以外の不純物が、本来の機能を発揮できる程度に導入された半導体層構造や素子を具体的にどのように作製するか等については何ら記載がない。

一方、特許文献 3 および 4 には、発光層に酸素をドーピングした発光ダイ

オードが記載されている。しかしながら、これらの公報に記載されている酸素ドーピング方法は、発光層へ均一に酸素をドーピングすることは困難であり、In濃度の濃淡や、組成の異なる層の界面における欠陥の発生等に応じ、発光層中に酸素が不均一に分布することが避けられなかった。こうした因子の影響を排除して発光層に均一に酸素をドーピングする方法はこれらの文献には記載されていない。後述するように、量子井戸構造の発光層を採用した場合、井戸層および障壁層に均一に酸素ドーピングすることは特殊な技術的手法を要するところ、このような作製方法は上記文献には記載されていない。

文献3の段落0022には以下のことを示唆する記載がある。

- 10 (i) In濃度の異なるInGa<sub>x</sub>N層の界面では、ミスフィット転位等の発生により、酸素原子が集中的に捕獲されやすい。

(ii) InGa<sub>x</sub>N層は、In濃度の低い主体相とIn濃度の高い従属相からなる多相構造を有する。酸素はIn濃度の高い従属相に取り込まれやすい。

- したがって、In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N井戸層/GaN障壁層からなるMQWに  
15 同文献記載の酸素ドーピング法を適用すると、界面に酸素原子が集中的に捕獲されることや、In高濃度領域に酸素が高濃度で分布するものと考えられる。

- 一方、文献4には、終端井戸層内に、伝導帯および価電子帯が低ポテンシャル側に屈曲したバンド構成を形成するとともに、この終端井戸層に酸素を  
20 ドーピングする構成が記載されている。この構成に対応する作用として、段落0063に、「終端井戸層からの発光強度を増加させる作用を有する。」と記載されている。しかしながら、量子井戸構造の発光層に酸素ドーピングする構成の直接的な記載はなく、また、酸素が均一にドーピングされた量子井戸構造の発光層を作る方法は記載されていない。

- 25 また、これらの公報に記載されている具体的構成は、サファイア等の異種基板を用いた発光ダイオードにとどまり、低転位基板を用いた場合に発光層へ酸素ドーピングすること、およびその効果については何ら記載されていない。

特許文献 2 特開 2 0 0 2 - 1 8 5 0 8 5 号公報 (段落 0 0 1 6)

特許文献 3 特開 2 0 0 0 - 1 6 4 9 2 5 号公報

特許文献 4 特開 2 0 0 0 - 1 3 3 8 8 4 号公報

## 5 発明の開示

本発明は上記事情に鑑み、量子井戸構造を構成する半導体層の結晶性を良好に維持しつつ発光効率等の性能の改善を図ることを目的とする。

本発明によれば、基板と、該基板上に設けられた、III 族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層を含む量子井戸構造の発光層とを備え、前記井戸層および障壁層に、周期表第 6 B 族元素からなる不純物が略均一にドーピングされていることを特徴とする半導体発光素子が提供される。

従来技術の項で述べたように、酸素や硫黄のような周期表第 6 B 族元素を井戸層および障壁層に均一にドーピングすることは通常のドーピング手法では困難である。酸素等は、III 族窒化物半導体中へ導入しにくく、特に、所望の濃度を制御性良く導入することは非常に困難である。また、酸素等は、量子井戸構造、特に In を含む量子井戸構造中で均一に分布させることが困難である。これは、酸素等の不純物は、In 濃度の異なる 2 つの層の界面や、結晶中の欠陥に集中しやすい性質を有することに起因するものと推察される。

これに対し本発明者は、成長温度をある程度高温にしつつ酸素を過剰に供給する方法により、酸素等の不純物を略均一にドーピングした発光層を安定的に得ることに成功し、本発明の完成に至った。

量子井戸の不純物としてシリコンを用いた場合、その直上の層の品質に悪影響を及ぼすことがあり、この影響を抑制するためには、量子井戸中のシリコン濃度分布を精密に制御することが必要となる。これに対し、本発明は不純物として周期表第 6 B 族元素を用いるため、層成長への悪影響が抑制され、細かな濃度分布制御等が不要となる。これは、ドーピングされた障壁層上に井戸層が形成されると、井戸層中に点欠陥が増加したり井戸層と障壁層の界面が乱雑となったりすることがあるのに対し、周期表第 6 B 族元素、特に O、S、

Seでは、このような弊害が少ないことによる。また、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛のような周期表第4B族元素がIII族元素を置換して無理にIII族サイトに入るため、結晶に歪が入りやすいのに対し、周期表第6B族元素は窒化物半導体で生じやすい窒素空孔を埋める形で半導体層中に導入されるため、アンドープであれば生じるはずの欠陥を却って低減できることもその理由のひとつと考えられる。

また本発明によれば、第6B族元素不純物が発光層に略均一にドーピングされているため、発光特性を安定的に改善できる。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推察される。

10 第一の理由は、窒素空孔等を埋める効果が井戸層および障壁層にわたって得られることである。不均ドーピングでは、こうした効果が一部の場所においてのみ発揮されるが、均ドーピングにすれば、井戸層および障壁層において窒素空孔を埋めることができ、発光層の結晶品質を向上できる。

第二の理由は、必要な濃度のキャリアを安定的に発生できることである。

15 酸素等の第6B族元素不純物は、キャリア発生効率が低いため、良好な発光特性を得るためのキャリアを十分に発生させることが困難である。十分な量のキャリアを発生させるためには酸素を高濃度に導入する必要があるが、前述したように、酸素等の不純物は一般に不均一な分布となりやすい。このため、高濃度の不純物を導入しようとする、局所的にきわめて高濃度の不純物が導入される領域が生じ、その領域において結晶品質が低下するという課題が発生する。均ドーピングではこうした課題を解決でき、結晶品質の低下を抑制しつつ十分な量の不純物を導入することができる。

以上により、均ドーピングによる発光特性向上効果が得られるものと考えられる。

25 本発明において、第6B族元素不純物が発光層に略均一にドーピングされるが、略均一とは、最高濃度が最低濃度の5倍以下であることをいう。不純物濃度はSIMS（二次イオン質量分析）により検出することができる。なお、ここでいう不純物濃度は、SIMS測定で分析可能な解像度におけるものであ

り、たとえば発光層の積層方向に約 1 nm 毎に平均不純物濃度を測定して得られる結果から判断できる。

なお、上記発明において、周期表第 6 B 族元素からなる不純物は、井戸層および障壁層からなる領域に均一にドーピングされる。この不純物は、発光領域全体にわたって均一に分布することが好ましい。すなわち、井戸層の各部分に略均一に分布するとともに、障壁層の各部分に略均一に分布する態様とすることが好ましい。なお、上記領域は、発光層全体であってもよいし発光層の一部分であってもよい。たとえば、発光層のうち基板側の部分には上記不純物が導入されず、その上部に上記不純物が均一に分布していてもよい。発光層を構成するすべての井戸層および障壁層に上記不純物が均一に分布していてもよい。

また、本発明によれば、表面転位密度が  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  未満の III 族窒化物半導体基板と、その上に設けられた、III 族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層を含む量子井戸構造の発光層とを備え、前記発光層は、周期表第 6 B 族元素を不純物として含むことを特徴とする半導体発光素子が提供される。

一般に、III 族窒化物半導体では、窒素の蒸気圧が高いため、また、一般的な V 族原料である  $\text{NH}_3$  の分解効率が悪いと、結晶中に窒素空孔が生成しやすいということがよく知られている。結晶中に窒素空孔が多く生じると、結晶の品質が低下する。6 B 族元素は、こうした窒素空孔に入り結晶品質を向上させることにも寄与し得る。

ところで、サファイア等の異種材料基板上に III 族窒化物半導体結晶を成長させた場合は、基板と半導体層の格子定数の相違等に起因し、基板と半導体層の界面から引き継がれる形で結晶中に多数の欠陥が導入される。この場合は、窒素空孔に起因する結晶欠陥は相対的に無視できる程度のものとなる。したがって、窒素空孔を埋めて結晶品質を向上させる 6 B 族元素の機能は、異種基板上の成長では顕著に現れない。

一方、III 族窒化物半導体基板のような低転位基板上に III 族窒化物半導



体結晶を成長させた場合、基板との界面から引き継がれる結晶欠陥は比較的少なく、窒素空孔由来の欠陥の占める割合が相対的に大きくなる。この場合、窒素空孔を埋めて結晶品質を向上させる 6 B 族元素の機能が顕著となる。

すなわち、III 族窒化物半導体基板のような低転位基板上に結晶成長させた層構造では、低転位基板と 6 B 族元素の機能との相乗作用により、結晶品質の向上が図られ、良好な発光効率が安定的に実現することが可能となる。

上記半導体発光素子において、基板と発光層との間に、周期表第 4 B 族元素を含む半導体層を備えた構成としてもよい。また、この半導体層は、発光層に接して設けても良い。発光層より下の層とは、n 型半導体層、たとえば n 型クラッド層などをいう。量子井戸構造の発光層以外の半導体層に対するドーピングでは、不純物の種類による半導体層の品質への影響は比較的少ない。したがって、これらの層へのドーピングでは、導入効率やキャリア生成効率の良いキャリアを選択することが好ましい。こうした観点から、上記構成における発光層の下部の層には、導入効率等の点で優れる、周期表第 4 B 族元素を選択している。このような層構造の例としては、シリコンをドーピングした n 型クラッド層上に、酸素をドーピングした量子井戸活性層を形成した構造が挙げられる。

さらに本発明によれば、周期表第 6 B 族元素を含有するドーピングガス、III 族原料ガスおよび窒素源ガスを含む混合ガスを用い、気相成長法により基板上に III 族窒化物半導体からなる発光層を形成する工程を含み、ドーピングガスのモル流量を、III 族原料ガスのモル流量よりも過剰にすることを特徴とする半導体発光素子の製造方法が提供される。

従来、周期表第 6 B 族元素を不純物としてドーピングすることは通常行われていなかった。これは、周期表第 6 B 族元素を不純物として用いた場合、ドーピング効率が低く、所望の性能を発現させることが困難だったからである。本発明においては、こうした問題を解決するため、ドーピングガスのモル流量を、III 族原料ガスのモル流量よりも過剰にしている。すなわち、ドーピングガスのモル流量を、III 族原料ガスのモル流量よりも多くしている。こ

うすることにより、III 族窒化物半導体層中に、実効的な量の周期表第 6 B 族元素を安定的にドーピングすることが可能となる。

上記製造方法において、気相成長法により、基板上に周期表第 4 B 族元素を不純物として含有する III 族窒化物半導体層を形成した後、発光層を形成する工程を実施してもよい。このように複数の半導体層に対し、それぞれ異なる種類の不純物をドーピングする場合、半導体層成長中に不純物ガスの切り替え工程が必要になる。この過程における意図しない化合物の生成を抑制することが重要となる。特に、上記のようにシリコンを不純物とする成膜工程から酸素を不純物とする成膜工程への切り替えを要する場合、シリコン酸化膜が堆積する懸念が生じる。

こうした対策のため、上記製造方法において、III 族元素サイトに入る不純物を含有する III 族窒化物半導体層を形成した後、成膜ガスをパージし、次いで発光層を形成するようにしてもよい。こうすることにより、不純物ガスの切り替え工程における問題を解消することができる。

本発明において、周期表第 6 B 族元素および周期表第 4 B 族元素は、n 型不純物として用いることができる。

本発明において、発光層は量子井戸構造の層とすることができる。この場合、発光層を形成する工程は、井戸層および障壁層を交互に形成する工程を含み、障壁層を形成する際にドーピングガスを導入する構成となる。量子井戸は、単一井戸でも多重井戸でもよい。このような発光層に本発明を適用した場合、量子井戸における結晶品質の低下を抑えつつ発光効率の向上を図ることができる。ここで、量子井戸を構成する障壁層とは井戸層を挟む上下に位置し、井戸層よりもバンドギャップが大きい層を指す。単一量子井戸構造の場合も、井戸層を挟む上下両層を障壁層と定義する。

本発明において、周期表第 6 B 族元素としては、O、S、Se、Te を例示できる。一方、周期表第 4 B 族元素は、たとえば、Si、Ge、Sn 等を挙げることができる。

本発明において、発光層とは、キャリアが発光再結合する層のことをいう。

但し、量子井戸層でキャリアを発光再結合させる素子の場合には、井戸層及び障壁層を含む単一または多重量子井戸構造の全体を発光層と定義する。なお、素子がレーザの場合には、発光層のことを活性層と呼ぶことが多い。

5 本発明に係る量子井戸構造は、半導体レーザ、発光ダイオード等の発光素子、太陽電池、光センサー等の受光素子、変調器等に適用することができ、また、FET（電界効果型トランジスタ）等の電子素子に適用することもできる。具体的には、発光素子の活性層や光導波路層等に適用した場合、優れた発光効率を実現することができる。一方、電子デバイスにおいてn型GaNを成長する際、GaN系半導体では欠陥が非常に多いため、大きな易動度を得るためには多量のn型不純物を添加する必要がある。その際、本発明に示すようにそのn型層の下層部のみにn型不純物のドーピングを行い、その後

10 にアンドープ層を成長することにより、さらに上層に成長する層の結晶性を悪化させることなく良質のn型半導体層が得られる。なお、本発明における積層方向とは、基板上に半導体層が積層していく方向をいう。

15 本発明によれば、周期表第6B族元素を含む量子井戸構造を採用するため、量子井戸構造を構成する半導体層の結晶性が良好に維持され、発光寿命、発光効率に優れた半導体光素子を実現することができる。

#### 図面の簡単な説明

20 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

図1は、実施例1および実施例5で用いた試料の層構造を示す図である。

図2は、実施例1におけるホール測定結果を示すグラフである。

25 図3は、キャリア濃度（酸素ドーパ量に比例する）の成長温度依存性を示す図である。

図4は、図1の構造を有する半導体レーザについて、PL（フォトルミネッセンス）特性のキャリア濃度依存性を評価した結果を示す図である。

図5は、図1の構造を有する半導体レーザについて、PL（フォトルミネッセンス）特性のキャリア濃度依存性を評価した結果を示す図である。

図6は、図1と同様の構造について、量子井戸中の酸素濃度をSIMSにより分析した結果を示す図である。

- 5 図7は、サファイア基板を用いた構造とGaN基板を用いた構造の発光特性を比較した図である。

図8は、実施例2で説明したIII-V族窒化物半導体レーザの概略断面図である。

図9は、図8における多重量子井戸構造活性層の構造を示す図である。

- 10 図10は、実施例3で説明したIII-V族窒化物半導体レーザの概略断面図である。

図11は、図10における多重量子井戸構造活性層の構造を示す図である。

図12は、実施例4で説明したIII-V族窒化物半導体発光ダイオードの概略断面図である。

- 15 図13は、参考例で説明したIII-V族窒化物半導体レーザの概略断面図である。

図14は、参考例で説明したIII-V族窒化物半導体レーザの概略断面図である。

- 20 図15は、参考例で説明したIII-V族窒化物半導体レーザのドーピングプロファイルを説明するための図である。

発明を実施するための最良の形態

- 以下、本発明の具体的構成について図面を参照しながら説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。
- 25

本発明において採用する量子井戸構造は、発光層の少なくとも一部に周期表第6B族元素が導入されている。この量子井戸構造において、障壁層が、周期表第6B族元素を含みn型の導電性を有する領域を含むように構成され

ていることが好ましい。井戸層が周期表第 6 B 族元素を含んでいても良い。

周期表第 6 B 族元素としては、O、S、Se、Te 等の元素が例示される。このうち O、S、Se は、安定的にキャリアを発生することができ、好ましい。また、O、S は取扱が容易なため好ましい。特に O は、量子井戸構造へ導入した場合、実施例にて後述するように、PL（フォトルミネッセンス）特性を顕著に改善することができる。

不純物を O とする場合は、ドーピングガスとして、 $O_2$ 、 $H_2O_2$ 、 $H_2O$  や、これらと不活性ガス等の混合ガスを用いることができる。また、不純物を S とする場合は、ドーピングガスとして、 $H_2S$  や、これらと  $H_2$  ガス等の混合ガスを用いることができる。さらに、不純物を Se とする場合は、ドーピングガスとして、 $H_2Se$  や、これらと  $H_2$  ガス等の混合ガスを用いることができる。

この量子井戸構造における不純物の導入量は、量子井戸を構成する半導体層に導入された後、実効的な濃度のキャリアを発生させ、素子特性の改善に寄与する程度の量とすることが望まれる。ここで、多重量子井戸へ不純物を導入する場合、素子特性の改善効果を検討するには一量子井戸あたりのシート濃度に基づいて議論することが適切である。たとえば井戸数 3、障壁層および井戸層の厚みを各 7 nm とし（量子井戸全厚みは 49 nm）、量子井戸全体の平均不純物濃度を  $x \text{ cm}^{-3}$  とすると、一量子井戸あたりのシート濃度は、

$$x \times 49 \times 10^{-7} / 3 = 16 \times 10^{-7} \times x \text{ (cm}^{-2}\text{)}$$

となる。

本発明者らの検討によれば、量子井戸一個あたりの不純物のシート濃度、すなわち、発光層の厚みを  $d$  (nm)、周期表第 6 B 族元素の発光層における平均体積濃度を  $x$  ( $\text{cm}^{-3}$ )、量子井戸数を  $n$  としたときに、

$$x d \times 10^{-7} / n$$

で定義される不純物濃度を、 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  以上とすることにより、発光素子の特性に改善効果が現れることが確認された。

次に好適なキャリア濃度について説明する。本発明者らがSIMS分析とホール測定を対比させ、検討したところ、酸素の場合、キャリア濃度は元素濃度の1/20倍であるというデータが得られた。この関係は、酸素以外の6B族元素についてもほぼ成り立つ。III族窒化物半導体中に酸素以外の6B族元素を導入したときに生成するエネルギー準位の伝導帯からの深さが、酸素および他の6B族元素で、ほぼ同等の値をとるからである。

この関係を用いると、発光素子の特性を改善するためには、キャリア濃度を

$$3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \times (1/20) = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

10 以上とすることが望まれる。

以上、発光素子の特性を向上させるための好ましい不純物濃度、キャリア濃度について説明した。次に、発光素子特性の中でも特にPL（フォトルミネッセンス）特性の改善効果が安定的に得られる、量子井戸一個あたりの濃度範囲について説明する。実施例1、図4～5にて後述するように、III族窒化物半導体発光素子のInGaN量子井戸においては、キャリア濃度を、 $0.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以上、好ましくは $0.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以上とすることが好ましい。不純物の元素濃度に換算すると、これを20倍して $0.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上、好ましくは $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上となる。キャリア濃度や不純物濃度をこのようにすることによって、良好なPL特性が得られる。

一方、不純物の導入量が多い場合でも一定程度のPL特性向上効果が認められ、この意味ではドーパ量の上限について制限がない。ただし、過剰なドーパ量の場合、結晶品質の低下により素子の諸特性の不安定化をもたらす場合がある。この観点からは、キャリア濃度を $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以下、不純物濃度を $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以下とすることが好ましい。

以上、酸素の例を挙げて好ましいドーパ量を説明したが、酸素以外のS、Se、Teといった6B族元素についても同様にあてはまる。不純物元素濃度と、その不純物から発生するキャリア濃度との量的関係は、半導体層中に

における当該不純物のドナーレベルに強く依存するところ、上記元素のドナーレベルはほぼ同じ程度の値であるからである。

量子井戸構造を形成するための下地となる基板は、種々のものを採用することができる。たとえば、GaN、AlGa<sub>N</sub>等のIII族窒化物半導体基板、5 サファイア、SiC、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の異種材料基板等を用いることができる。このうち、III族窒化物半導体基板を用いた場合、上記不純物導入との相乗作用により、発光効率の改善効果が、より一層顕著となる。この点について、以下、説明する。

一般に、III族窒化物半導体では、窒素の蒸気圧が高いため、また、一般10 的なV族原料であるNH<sub>3</sub>の分解効率が悪いと、結晶中に窒素空孔が生成しやすいということがよく知られている。結晶中に窒素空孔が多く生じると、結晶の品質が低下する。6B族元素は、こうした窒素空孔に入り結晶品質を向上させることにも寄与し得る。

ところで、サファイア等の異種材料基板上にIII族窒化物半導体結晶を15 成長させた場合は、基板と半導体層の格子定数の相違等に起因し、基板と半導体層の界面から引き継がれる形で結晶中に多数の欠陥が導入される。この場合は、窒素空孔に起因する結晶欠陥は相対的に無視できる程度のものとなる。したがって、窒素空孔を埋めて結晶品質を向上させる6B族元素の機能は、異種基板上の成長では顕著に現れない。

20 一方、III族窒化物半導体基板のような低転位基板上にIII族窒化物半導体結晶を成長させた場合、基板との界面から引き継がれる結晶欠陥は比較的少なく、窒素空孔由来の欠陥の占める割合が相対的に大きくなる。この場合、窒素空孔を埋めて結晶品質を向上させる6B族元素の機能が顕著となる。

すなわち、III族窒化物半導体基板のような低転位基板上に結晶成長させ25 た層構造では、低転位基板と6B族元素の機能との相乗作用により、結晶品質の向上が図られ、良好な発光効率が安定的に実現することが可能となる。

上記観点から、III族窒化物半導体基板の表面転位密度は、たとえば $10^8$ 個/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは $10^7$ 個/cm<sup>2</sup>以下とする。このような低転

位基板は、たとえば以下に示すF I E L O (Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth) あるいはペンディオエピタキシ法等により得ることができる。

(F I E L O法)

- 5     サファイア等の基板の上に薄いG a Nを形成し、その上にストライプ状のS i O<sub>2</sub>マスクを形成する。マスク開口部にG a Nを選択横方向成長させることにより、表面転位密度の少ないG a N層が得られる。これは転位がS i O<sub>2</sub>マスクでブロックされるだけでなく、選択横方向成長時に基板水平方向に曲げられる為である。この方法は、「応用物理 第68巻、第7号(1999年)第774頁～第779頁」等に記載されている。

(ペンディオエピタキシ法)

- 15     基板上に低温バッファ層を形成した後、単結晶からなるG a N層を形成する。次いでマスクを用いて選択エッチングすることによりストライプ状に延びたG a Nのパターンを形成する。このG a Nストライプの上面または側面から結晶成長させることにより、表面転位密度の少ない下地層を形成することができる。ペンディオエピタキシ法については、たとえば

「Tsvetankas.Zhelevaet. A l. ; M R S Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.38(1999)」等に記載されている。

- 20     なお、III族窒化物半導体基板の表面転位密度は、エッチピットを測定する、あるいは、断面部をT E M観察する等、公知の方法により測定することができる。

- 25     本発明における「III族窒化物半導体」は、一般式 $I n_x A l_y G a N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される窒化ガリウム系半導体としたときに効果的である。また、III族窒化物半導体層は、ウルツ鉱型の結晶構造を有するものとしたときに、より効果的である。このような材料を用いた場合、活性層中に大きなピエゾ電界が発生し、ピエゾ電界の影響が顕著となることから、本発明によるピエゾ電界の抑制効果がより顕著に発揮される。

本発明に係る量子井戸構造は、III族窒化物半導体からなる井戸層および



障壁層が、 $[x, y, -(x+y), z]$  ( $x, y$  は任意の整数であり、 $z$  は自然数) で表される結晶軸方向に交互に積層してなる構成を有する。たとえば、ウルツ鉱型の結晶構造を有する III 族窒化物半導体層であって、結晶成長軸が、 $c$  軸方向、すなわち  $[0\ 0\ 0\ 1]$  方向に正の成分を有する半導体層と

5 することができる。このような半導体層として、たとえば、窒化ガリウム系半導体を例に挙げれば、 $(1\ -1\ 0\ 1)$  面、 $(1\ 1\ -2\ 1)$  面等を成長面とする半導体層が例示される。

このような結晶成長面の違いは、たとえば最表面がいかなる元素から構成されているかを評価することによって特定することができる。半導体材料として  $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ ) を選択し、 $C$  面、すなわち  $(0\ 0\ 0\ 1)$  面を結晶成長面とした場合、最表面は  $Ga$  面 ( $c$  面) となる。最表面がいかなる面であるかを確認するためには、 $X$  線分析が有効であるが、表面を所定の薬液でウェットエッチングすることにより簡便に確認することもできる。たとえば、窒化ガリウム系半導体の場合、水酸化カリウムの

10 ムのようなエッチング剤は、 $N$  極性の面だけをエッチングすることが知られており、これを用いることにより  $Ga$  面 ( $c$  面) か  $N$  面 ( $-c$  面) か、容易に判定することができる。

本発明で規定する結晶成長面を有する半導体層とするためには、結晶成長基板、基板の結晶成長面、半導体層の成長条件等を適宜選択することが重要

20 である。また、基板表面の洗浄を適切な条件で行うことも重要であり、たとえば、サファイア  $c$  面上に、 $C$  面、すなわち  $(0\ 0\ 0\ 1)$  面を結晶成長面とする半導体層を成長させるためには、基板表面を水素雰囲気下、所定の条件で熱処理することが有効である。

本発明は、井戸層が  $In$  を含む構成に適用した場合、より効果的である。

25  $In$  は活性層中で相分離を起こしやすいことが知られている。このため量子井戸中にピエゾ電界が発生すると、 $In$  の相分離による組成不均一と、ピエゾ電界とによる作用とが相俟って、発振波長が多波長になる、或いは注入電流によって発光波長分布が変動するといった現象を引き起こす場合がある。

本発明によれば、このような現象を効果的に抑制でき、Inを含む量子井戸活性層本来の特性を発揮させることができる。

本発明における、酸素が均一にドーピングされた量子井戸構造の発光層は、たとえば以下の条件を採用し、適宜製造条件を調整することにより形成することができる。

(i) 基板温度：650～900℃、好ましくは745～780℃

(ii) 成長速度：0.1～10 μm/h、好ましくは0.1～1 μm/h

または

Ga原料供給量：2～200 μmol/min、好ましくは2～23.3 μmol/min

(iii) In組成：0.01～0.25

または

In原料供給量：1～100 μmol/min、好ましくは6.66～11.1 μmol/min

(iv) 酸素原料供給量： $10^{-5}$ ～ $10^{-1}$  mol/min、好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-2}$  mol/min

上記(i)～(iv)をいずれも満たす条件とすることが好ましい。

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。実施例および参考例においてドーピングガスとして用いるシラン(SiH<sub>4</sub>)は、10 ppmに水素希釈したものをを用いている。また、各実施例では、発光波長が400～410 nm程度となるように素子を設計した。また、量子井戸構造形成工程において酸素をドーピングする実施例では、酸素ドーピングガスのモル流量を、III族原料ガスのモル流量よりも過剰にしている。

#### 〈実施例1〉

本実施例では、酸素をドーピングした量子井戸構造を作製し、その特性を評価した。

図1は、本実験例で用いた試料の層構造を示す図である。サファイア基板1300上に成膜されたアンドープGaN層1301の上部に量子井戸層構

造の半導体多層膜を有し、その上部に保護膜 1 3 0 4 が形成されている。量子井戸を構成する障壁層 1 3 0 2 および井戸層 1 3 0 3 は、いずれも InGa<sub>N</sub>により構成されている。酸素ドーピングは、障壁層および井戸層を成長する際、窒素で希釈した酸素を成膜室内に導入することによって行っている。

- 5 図 2 は、基板温度 7 6 5 °C で作製した試料の室温でのホール測定結果である。図 2 (a) より、いずれの不純物についても、供給量に比例してキャリア濃度が制御できること、酸素ドーピングはシリコンドーピングよりもドーピング効率が低いことが確認された。また、図 2 (b) より、シリコンドーピングに比べ、酸素ドーピングの方が、易動度に対するキャリア濃度依存性が顕著であることが
- 10 確認された。このことから、酸素ドーピングにより量子井戸層の特性を制御することの困難性が理解される。なお、このホール測定結果と後述の SIMS 分析結果 (図 6) から、酸素ドーピングの場合、ドーピングした酸素の 1 / 2 0 がキャリアを生成することが確認された。

- 図 3 は、キャリア濃度 (酸素ドーピング量に比例する) の成長温度依存性を示す図である。前述のように、本実験における酸素導入は、障壁層および井戸層成長時に酸素を導入しているが、この層成長のときの基板温度を横軸にとっている。図の結果から、酸素のドーピング量は温度依存性が強く、高温成長では著しく低い濃度の酸素しかドーピングされないことがわかる。また、温度が低すぎる場合もドーピング量はかえって減少しているが (図中、7 3 5 °C のデータ)、これは酸素が取り込まれすぎて結晶性が悪化しているためと思われる。
- 20 なお基板温度の上昇とともに酸素ドーピング量が低下していることから、この強い温度依存性は酸素の分解効率によるものではない。一方、通常の不純物として利用されているシリコンは、温度依存性がきわめて小さい。このことは、InGa<sub>N</sub>の成長温度である 7 0 0 ~ 8 0 0 °C、n 型 AlGa<sub>N</sub> クラッド層
- 25 成長時の温度である 1 0 0 0 ~ 1 1 5 0 °C のいずれにおいても、同等の導入効率が得られことから明らかである。以上のことから、酸素をドーピングする場合、発光素子の特性を向上させることのできる程度の濃度をドーピングするためのドーピング条件は、非常に狭い範囲内にあることがわかる。

図4および図5は、図1の構造について、PL（フォトルミネッセンス）特性のキャリア濃度依存性を評価したものである。図4（a）は積分強度、図4（b）は発光寿命、図5（a）はFWHM（Full Width of Half Maximum）、図5（b）は発光波長をそれぞれ示している。グラフ中、「シートキャリア濃度」とあるのは、量子井戸一個あたりのシートキャリア濃度を意味する。

これらの結果から、一量子井戸あたりの濃度範囲を、

0.  $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  以上  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  以下のキャリア濃度（シート濃度）

10 1.  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以上  $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以下の元素濃度（シート濃度）

とすることにより、良好なPL特性が安定的に得られることが明らかになった。なお、本実施例で用いたPL（フォトルミネッセンス）特性の評価方法は、量子井戸層以外の層構造以外の影響は受けない。したがって上記の結果は、類似の量子井戸構造を有する様々な半導体レーザや発光ダイオード等に対しても同様にあてはまる。

図6は、図1と同様の構造について、量子井戸中の酸素濃度をSIMSにより分析した結果である。量子井戸中に酸素が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度存在していることが確認された。量子井戸層全体の厚みは49 nm、井戸数3であるので、一量子井戸あたりの元素濃度（シート濃度）は、

$$2 \times 10^{19} (\text{cm}^{-3}) \times 49 \times 10^{-7} / 3 = 3.3 \times 10^{13} (\text{cm}^{-2})$$

となる。

以上の実験はサファイア基板を用いたものであったが、前述したFIEL O法により得た低転位GaN基板（表面転位密度  $10^{17}$  個以下）を用いた実験したところ、上記と同様、優れたPL特性を示す構造が得られた。図7は、サファイア基板を用いた構造とGaN基板を用いた構造の発光特性を比較したものである。FIEL O基板を用いたものも、良好な発光強度、発光寿命を示すことが確認された。

### 〈実施例 2〉

本実施例では、酸素ドーピングした量子井戸活性層を有する半導体レーザを製作し、評価した。

図 8 は本実施例に係る III-V 族窒化物半導体レーザの概略断面図である。

- 5 図 8 において、C 面を表面とする厚さ  $330\mu\text{m}$  のサファイア基板 401 上に、厚さ  $40\text{nm}$  の低温 GaN バッファ層 402、厚さ  $1.5\mu\text{m}$  の n 型 GaN コンタクト層 403、厚さ  $1\mu\text{m}$  の n 型  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 404、厚さ  $0.1\mu\text{m}$  の n 型 GaN 光ガイド層 405、厚さ  $3\text{nm}$  の  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  量子井戸層と厚さ  $10\text{nm}$  の  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  障壁層からなる 3 周期の多重量子井戸構造活性層 420、
- 10 厚さ  $20\text{nm}$  の p 型  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  キャップ層 407、厚さ  $0.1\mu\text{m}$  の p 型 GaN 光ガイド層 408、厚さ  $0.6\mu\text{m}$  の p 型  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 409、厚さ  $0.05\mu\text{m}$  の p 型 GaN コンタクト層 410、Ni / Au の 2 層金属からなる p 電極 411、Ti / Al の 2 層金属 n 電極 412 が形成されている。図 8 において、p 型クラッド層 409 と p 型 GaN コンタクト層 410 はエッチングによって幅
- 15  $3\mu\text{m}$  のストライプ状のリッジ構造 413 に加工され、リッジの頭部を除いて形成された  $\text{SiO}_2$  膜 414 によって電流をリッジ部分のみに狭窄している。また、図 8 において、エッチングにより n 型 GaN コンタクト層 403 を露出させ、その上面に n 電極 412 を形成している。

- 次に、図 8 の層構造の工程について説明する。各半導体層の形成には有機
- 20 金属化学気相成長装置 (以下 MOCVD) を用いた。成長圧力は半導体層の成長のすべての領域で  $100\text{Torr}$  とした。また V 族元素供給源としてアンモニア (以下  $\text{NH}_3$ ) を、III 族元素供給源としてトリメチルガリウム (以下 TMG)、トリメチルアルミニウム (以下 TMA)、トリメチルインジウム (以下 TMI)、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム (以下  $(\text{EtCp})_2\text{Mg}$ )、 $\text{H}_2$  希釈  $10\text{ppm}$  のシラン (以下  $\text{SiH}_4$ )、 $\text{N}_2$  希釈  $20\%$  の酸素 ( $\text{O}_2$ ) を用い、有機金属につ
- 25 いてはそれぞれのシリンダー温度を  $-10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  として、圧力  $760\text{Torr}$  の  $\text{N}_2$  でバブリングすることにより、その飽和蒸気を反応管内に供給した。まず、反応管内に C 面を表面とするサファイア基板 401

を設置し、水素雰囲気下で1100℃に加熱し、基板表面の清浄を行った。次に基板温度を500℃とし、TMG5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給してサファイア基板401上に40nmの低温GaNバッファ層402を形成した。次にTMGの供給を中止し、基板温度を1100℃とした。ついでTMG15sccm、不純物としてのSiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して基板上に厚さ1.5μmのn型GaNコンタクト層403を形成した。さらに、基板上にTMG15sccm、TMA5sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ1μmのn型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層404を、ついでTMG15sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ0.1μmのn型GaN光ガイド層405を形成した。つぎに、基板401の温度を800℃に保持し、TMG10sccm、TMI50sccmもしくは30sccm、O<sub>2</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して基板上に膜厚3nmのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N量子井戸層と膜厚5nmのIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層の3周期からなる多重量子井戸構造活性層420を形成した。

ここで、多重量子井戸構造活性層420の形成について詳しく説明する。  
まず、多重量子井戸構造活性層420の形成前には、SiH<sub>4</sub>を用いたn型GaN光ガイド層405の形成が行なわれているため、SiH<sub>4</sub>と次に使用するO<sub>2</sub>が配管や反応管内で反応して、SiO<sub>2</sub>などが生成されてしまう恐れがある。そこで、n型GaN光ガイド層405の形成終了後、いったん成長を中断し、パージガスを流し、10秒程度以上のパージを行なう。この際に反応間に供給するパージガスはNH<sub>3</sub>とキャリアのみである。一般にGaNは比較的高温(約1000℃程度以上)でH<sub>2</sub>キャリアを用いて成長を行うのに対し、InGaNは比較的低温(700~800℃程度)でN<sub>2</sub>キャリアを用いて成長することが多いため、この間に基板の降温やキャリアガス切り替えを行なうと良い。

なお、本実施形態では、光ガイド層405の不純物としてSiを用い、活性層420の不純物として酸素を用いた。両方とも酸素をドーピングする方法も考えられるが、本実施形態のようにすることで、良好な発光特性が安定的に得られる。

つづいてサファイア基板401の温度を800℃に保持し、図9に示すような

量子井戸構造を形成する。まず n 型 GaN 光ガイド層 405 上に、TMG10sccm, TMI30sccm,  $O_2$  20sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給して 10 nm の n 型  $In_{0.02}Ga_{0.98}N$  障壁層 550 を形成する。つづいて TMI の供給量を 50sccm に増量し、酸素の供給を停止し、3 nm の  $In_{0.2}Ga_{0.8}N$  井戸層 553 を形成する。

- 5 この工程を 3 周期繰り返し、最後は n 型  $In_{0.02}Ga_{0.98}N$  障壁層 550 で終了する。以上の活性層形成工程を、成長装置から取り出すことなく実施した。前述したように、Si ドープに比べ酸素ドープは基板温度に敏感なので、ドープ量を実用的な範囲(たとえば設計値の 1/2 程度から 2 倍程度まで)に抑えるためには、基板温度に関し  $\pm 5^\circ C$  の制御が必要である。これは十分に実現可能な程度である。

- このように形成した多重量子井戸構造活性層 420 上に TMG15sccm, TMA5sccm, 不純物として  $(EtCp)_2Mg$  5sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給し、厚さ 20 nm の p 型  $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$  キャップ層 407 を形成した。ついで基板 401 の温度を  $1100^\circ C$  に保持し、基板上に TMG15sccm, ドーパントとして  $(EtCp)_2Mg$  5sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給して厚さ  $0.1 \mu m$  の p 型 GaN 光ガイド層 408 を形成した。ついで TMG15sccm, TMA5sccm, 不純物として  $(EtCp)_2Mg$  5sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給して p 型  $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$  クラッド層 409 を形成した。

- つぎに基板上に TMG15sccm,  $(EtCp)_2Mg$ 5sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給し、厚さ  $0.05 \mu m$  の p 型 GaN コンタクト層 410 を形成した。その後、基板 401 を成長装置より取り出し、エッチングにより p 型  $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$  クラッド層 409 と p 型 GaN コンタクト層 410 を幅  $3 \mu m$  のストライプ状のリッジ構造 413 に加工した。さらにリッジの頭部を除いて  $SiO_2$  膜 414 を形成し、Ni / Au の 2 層金属からなる p 電極 411 を真空蒸着により形成した。また、エッチングにより n 型 GaN コンタクト層 403 を露出させ、その上面に Ti / Al の 2 層金属からなる n 電極 412 を真空蒸着により形成した。

本実施形態では、量子井戸構造活性層 420 を形成する際、大流量の酸素を流している。Si をドープする場合、 $SiH_4$  の供給量が  $2.2 \text{ nmol/min}$

(10 ppm、5 sccm)であるのに対し、本実施例での  $O_2$  の供給量は 0.36 mmol/min (20%、20 sccm、0 原子換算) と 5 桁程度も多い。これは、Si-N の結合が比較的強い ( $439 \pm 38$  kJ/mol) ために、結晶表面に付着した Si は再蒸発することなくほぼすべて結晶中に取り込まれるのに対し、Ga-O の結合が比較的弱い ( $353.6 \pm 41.8$  kJ/mol) ために、結晶表面に付着した O のうち大部分は再蒸発することが原因と考えられる。このことは、O ドープした試料のキャリア濃度が強く基板温度に依存することとも符合する (図 3)。

得られた半導体レーザの活性層は、図 9 のように、n 型領域を含む障壁層 / 井戸層がこの順で積層した構造を有する。各層におけるシートキャリア濃度は、 $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  程度であり、酸素濃度は、 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  程度であった。

なお、上記と同様のプロセスで半導体層を形成した試料についてウェットエッチングによる簡易評価を行い、p 型 GaN コンタクト層 410 の極性を調べたところ、この層の表面は Ga 面 (c 面) であることが確認された。

本実施例の半導体レーザについて、発光強度および発光寿命を常法により評価したところ、発光強度は 17 a.u.、発光寿命は 3.25 ns であった。本実施例によれば、活性層の結晶性を良好に維持しつつ発光効率を向上させることができる。

また本実施例で示した製造方法によれば、InGaN 量子井戸活性層の不純物ドーピングの際、水素による組成変動等を防止できるという利点もある。

InGaN の成長工程のキャリアガスは、窒素等の不活性ガスが望ましい。水素キャリアを用いると、水素が In の取り込まれ効率に影響を与え、InGaN 組成、InGaN 発光波長の変動をもたらすことがあるためである。ここで、シリコンのドーピングガスである  $SiH_4$  は、通常、水素希釈されている。したがって、このドーピングガスを用いて InGaN の成長を行った場合、水素の存在により InGaN 組成、InGaN 発光波長が変動する場合がある。本実施例では、酸素をドーパントとし、これを窒素で希釈したドーピングガスを用いている。窒素を希釈ガスとして用いるため、In の取り込まれ効率の変動が



少なく、安定した InGa<sub>N</sub> 組成および InGa<sub>N</sub> 発光波長を得ることができる。

### 〈実施例 3〉

本実施例では、Ga<sub>N</sub> 低転位基板上に III 族窒化物半導体層を成長させ、酸素ドーピングした量子井戸活性層を有する半導体レーザを作製し、評価した。

- 5 図 10 は、本実施例に係る III-V 族窒化物半導体レーザの概略断面図である。この III-V 族窒化物半導体レーザは、C 面を表面とする厚さ 330  $\mu\text{m}$  の n 型 Ga<sub>N</sub> 基板 651 上にレーザ構造が形成されている。この n 型 Ga<sub>N</sub> 基板 651 は、前述した F I E L O 法により作製したものであり、リン酸系溶液を用いて発生させたエッチングピットの密度を測定したところ、表面転位密度
- 10 が  $10^8$  個/ $\text{cm}^2$  未満であった。基板の表面転位密度が低いため、その上部に形成される活性層の転位密度を低減でき、n 型不純物のドーピングプロファイルによる発光効率の向上効果が、より顕著に得られる。以下、本実施例の半導体レーザの製造方法について説明する。

- まず n 型 Ga<sub>N</sub> 基板 651 上に、厚さ 1.5  $\mu\text{m}$  の n 型 Ga<sub>N</sub> 層 652、厚さ 1  $\mu\text{m}$  の n 型  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 653、厚さ 0.1  $\mu\text{m}$  の n 型 Ga<sub>N</sub> 光ガイド層 654、厚さ 3 nm の  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  量子井戸層と厚さ 10 nm の  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  障壁層からなる 3 周期の多重量子井戸構造活性層 655、厚さ 20 nm の p 型  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  キャップ層 656、厚さ 0.1  $\mu\text{m}$  の p 型 Ga<sub>N</sub> 光ガイド層 657、p 型 Ga<sub>N</sub> 光ガイド層 657 上に形成され、方向の幅 2  $\mu\text{m}$  のストライプ状開口部
- 20 663 を持った厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  の酸化珪素マスク 658、酸化珪素マスク 658 上に選択的に形成された厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  の p 型  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 659、厚さ 0.05  $\mu\text{m}$  の p 型 Ga<sub>N</sub> コンタクト層 660、Ni / Au の 2 層金属からなる p 電極 661、Ti / Al の 2 層金属 n 電極 32 が形成されている。

- 次に、半導体層の形成工程について説明する。半導体層の形成には MOCVD
- 25 を用いた。成長圧力はすべての領域で 100 Torr とした。また V 族元素供給源として  $\text{NH}_3$  を、III 族元素供給源として TMG、TMA、TMI、 $(\text{EtCp})_2\text{Mg}$ 、 $\text{SiH}_4$  を用い、有機金属についてはそれぞれのシリンダー温度を  $-10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  とし、圧力 760 Torr の  $\text{N}_2$  でバブリングすることにより、その

飽和蒸気を反応管内に供給した。まず、反応管内にC面を表面とするn型GaN基板651を設置し、水素雰囲気下で1100℃に加熱し、ついでTMG15sccm, ドーパントとしてのSiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して基板上に厚さ1.5μmのn型GaN層652を形成した。さらに、基板上に

5 TMG15sccm, TMA5sccm, SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ1μmのn型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層653を、ついでTMG15sccm, SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ0.1μmのn型GaN光ガイド層654を形成した。つぎに、N型GaN基板651の温度を800℃に保持し、TMG10sccm, TMI50sccmもしくは30sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して基板

10 上に膜厚3nmのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N量子井戸層と膜厚10nmのIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層の3周期からなる多重量子井戸構造活性層655を形成した。

ここで、多重量子井戸構造活性層655の形成について図11を用いて詳しく説明する。N型GaN基板651の温度を800℃に保持し、TMG10sccm, TMI30sccm, O<sub>2</sub>(酸素)20sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して10nmのn型

15 In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層750を形成する。次にTMIの供給量を50sccmに増量し、3nmのアンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層753を形成する。この工程を3周期繰り返す、最後はn型In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層750で終了する。以上の活性層形成工程を、成長装置から取り出すことなく実施した。

図10にもどり、つぎに量子井戸構造活性層655上にTMG15sccm,

20 TMA5sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ20nmのp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nキャップ層656を形成した。ついでN型GaN基板651の温度を1100℃に保持し、基板上にTMG15sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して厚さ0.1μmのp型GaN光ガイド層657を形成した。つぎに酸化珪素マスク658を形成した。まず

25 N型GaN基板651を室温まで冷却したのち成長装置から取り出し、スパッタ装置により膜厚0.2μmの酸化珪素膜を形成したのち、フォトリソグラフィ工程及びエッチング工程によって幅2.0μmの開口部663を形成した。その後、再びN型GaN基板651を成長装置に設置して1100℃に加熱し、

TMG15sccm, TMA5sccm, ドーパントとして $(\text{EtCp})_2\text{Mg}$  5sccm 及び $\text{NH}_3$ 10slm を供給して p 型  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  クラッド層 659 を形成した。つぎに TMG15sccm,  $(\text{EtCp})_2\text{Mg}$ 5sccm 及び $\text{NH}_3$ 10slm を供給し、厚さ  $0.05\mu\text{m}$  の p 型 GaN コンタクト層 660 を形成した。その後、基板を成長装置より取り  
5 出し、リッジの頭部を除いて酸化珪素膜 664 を形成し、Ni / Au の 2 層金属からなる p 電極 661 を真空蒸着により形成した。また、N 型 GaN 基板 651 の裏面に Ti / Al の 2 層金属からなる n 電極 662 を真空蒸着により形成した。

得られた半導体レーザの活性層は、図 11 のように、n 型領域を含む障壁  
10 層／井戸層がこの順で積層した構造を有する。シートキャリア濃度は、 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  程度であり、酸素濃度は、 $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  程度であった。

なお、上記と同様のプロセスで半導体層を形成した試料についてウエットエッチングによる簡易評価を行い、p 型 GaN コンタクト層 660 の極性を調べたところ、この層の表面は Ga 面 (c 面) であることが確認された。

15 本実施例の半導体レーザについて、発光強度および発光寿命を常法により評価したところ、発光強度は  $18 \text{a.u.}$ 、発光寿命は  $4.0 \text{ns}$  であった。本実施例によれば、活性層の結晶性を良好に維持しつつ発光効率を向上させることができる。

#### 〈参考例 1〉

20 図 13 は本例に係る III-V 族窒化物半導体レーザの概略断面図である。図 13 において、この III-V 族窒化物半導体レーザは、C 面を表面とする厚さ  $330\mu\text{m}$  の n 型 GaN 基板 601 上にレーザ構造が形成されている。この n 型 GaN 基板 601 は、前述した F I E L O 法により作製したものであり、リン酸系溶液を用いて発生させたエッチングピットの密度を測定したところ、  
25 表面転位密度が  $10^8$  個 /  $\text{cm}^2$  未満であった。基板の表面転位密度が低い  
ため、その上部に形成される活性層の転位密度を低減でき、n 型不純物のドーピングプロファイルによる発光効率の向上効果が、より顕著に得られる。  
以下、本例の半導体レーザの製造方法について説明する。

まず n 型 GaN 基板 601 上に、厚さ  $1.5\mu\text{m}$  の n 型 GaN 層 602、厚さ  $1\mu\text{m}$  の n 型  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 603、厚さ  $0.1\mu\text{m}$  の n 型 GaN 光ガイド層 604、厚さ  $3\text{nm}$  の  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  量子井戸層と厚さ  $10\text{nm}$  の  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  障壁層からなる 3 周期の多重量子井戸構造活性層 605、厚さ  $20\text{nm}$  の p 型  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  キャップ層 606、厚さ  $0.1\mu\text{m}$  の p 型 GaN 光ガイド層 607、p 型 GaN 光ガイド層 607 上に形成され、方向の幅  $2\mu\text{m}$  のストライプ状開口部 613 を持った厚さ  $0.2\mu\text{m}$  の酸化珪素マスク 608、酸化珪素マスク 608 上に選択的に形成された厚さ  $0.5\mu\text{m}$  の p 型  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 609、厚さ  $0.05\mu\text{m}$  の p 型 GaN コンタクト層 610、Ni / Au の 2 層金属からなる p 電極 611 が形成されている。また、n 型 GaN 基板 601 の裏面に n 電極 32 が形成されている。

次に、半導体層の形成工程について説明する。半導体層の形成には MOCVD を用いた。成長圧力はすべての領域で  $100\text{Torr}$  とした。また V 族元素供給源として  $\text{NH}_3$  を、III 族元素供給源として TMG、TMA、TMI、 $(\text{EtCp})_2\text{Mg}$ 、 $\text{SiH}_4$  を用い、有機金属についてはそれぞれのシリンダー温度を  $-10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  とし、圧力  $760\text{Torr}$  の  $\text{N}_2$  でバブリングすることにより、その飽和蒸気を反応管内に供給した。まず、反応管内に C 面を表面とする n 型 GaN 基板 601 を設置し、水素雰囲気下で  $1100^\circ\text{C}$  に加熱し、ついで  $\text{TMG}15\text{sccm}$ 、ドーパントとしての  $\text{SiH}_45\text{sccm}$  及び  $\text{NH}_310\text{slm}$  を供給して基板上に厚さ  $1.5\mu\text{m}$  の n 型 GaN 層 602 を形成した。さらに、基板上に  $\text{TMG}15\text{sccm}$ 、 $\text{TMA}5\text{sccm}$ 、 $\text{SiH}_45\text{sccm}$  及び  $\text{NH}_310\text{slm}$  を供給し、厚さ  $1\mu\text{m}$  の n 型  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 603 を、ついで  $\text{TMG}15\text{sccm}$ 、 $\text{SiH}_45\text{sccm}$  及び  $\text{NH}_310\text{slm}$  を供給し、厚さ  $0.1\mu\text{m}$  の n 型 GaN 光ガイド層 604 を形成した。つぎに、n 型 GaN 基板 601 の温度を  $800^\circ\text{C}$  に保持し、 $\text{TMG}10\text{sccm}$ 、 $\text{TMI}50\text{sccm}$  もしくは  $30\text{sccm}$  及び  $\text{NH}_310\text{slm}$  を供給して基板上に膜厚  $3\text{nm}$  の  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  量子井戸層と膜厚  $10\text{nm}$  の  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  障壁層の 3 周期からなる多重量子井戸構造活性層 605 を形成した。

ここで、多重量子井戸構造活性層 605 の形成について図 14 を用いて詳

しく説明する。N型Ga<sub>0.98</sub>N基板601の温度を800℃に保持し、TMG10sccm, TMI30sccm, SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して2.5nmのn型In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層701を形成する。次にSiH<sub>4</sub>の供給のみを停止し、他の原料を100秒間供給し続け、7.5nmのアンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層702を形成する。さらにTMIの供給量を50sccmに増量し、3nmのアンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層703を形成する。この工程を3周期繰り返し、最後はアンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層702で終了する。以上の活性層形成工程を、成長装置から取り出すことなく実施した。

図13にもどり、つぎに量子井戸構造活性層605上にTMG15sccm, TMA5sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ20nmのp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nキャップ層606を形成した。ついでN型Ga<sub>0.98</sub>N基板601の温度を1100℃に保持し、基板上にTMG15sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して厚さ0.1μmのp型Ga<sub>0.98</sub>N光ガイド層607を形成した。つぎに酸化珪素マスク608を形成した。まずN型Ga<sub>0.98</sub>N基板601を室温まで冷却したのち成長装置から取り出し、スパッタ装置により膜厚0.2μmの酸化珪素膜を形成したのち、フォトリソグラフィ工程及びエッチング工程によって幅2.0μmの開口部613を形成した。その後、再びN型Ga<sub>0.98</sub>N基板601を成長装置に設置して1100℃に加熱し、TMG15sccm, TMA5sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給してp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nクラッド層609を形成した。つぎにTMG15sccm, (EtCp)<sub>2</sub>Mg5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ0.05μmのp型Ga<sub>0.98</sub>Nコンタクト層610を形成した。その後、基板を成長装置より取り出し、リッジの頭部を除いて酸化珪素膜614を形成し、Ni / Auの2層金属からなるp電極611を真空蒸着により形成した。また、N型Ga<sub>0.98</sub>N基板601の裏面にTi / Alの2層金属からなるn電極32を真空蒸着により形成した。

得られた半導体レーザの活性層は、図14のように、障壁層アンドープ領域／井戸層／障壁層n型領域がこの順で積層した構造を有する。各層のプロ

ファイルは以下のとおりであった。

障壁層アンドープ領域 ( $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  層 702) : 層厚 7.5 nm、Si 濃度  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  未満

5 井戸層 (アンドープ  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  層 703) : 層厚 3 nm、Si 濃度  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  未満

障壁層 n 型領域 (n 型  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  層 701) : 層厚 2.5 nm、Si 濃度 (平均値)  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Si 濃度は SIMS により測定した。

また、上記と同様のプロセスで半導体層を形成した試料についてウェット  
10 エッチングによる簡易評価を行い、p 型 GaN コンタクト層 610 の極性を調べたところ、この層の表面は Ga 面 (c 面) であることが確認された。

本例の半導体レーザについて、発光強度および発光寿命を常法により評価したところ、発光強度は 12 a.u.、発光寿命は 1.0 ns であった。

本例では、n 型不純物をドーピングした障壁層を成長した後、n 型不純物原料  
15 を停止する時間を設けることにより、反応管内部や成長装置の配管内に残留した n 型不純物原料が井戸層成長中に供給されることを防ぐことができるため、井戸層が n 型不純物に汚染されず、高品質な井戸層が得られる。この結果、上記のように発光効率の高い発光素子を得ることができる。

また、障壁層のうち井戸層直下の部分については、成長を阻害する n 型  
20 不純物を導入せずアンドープとし、結晶性の向上を図っている。このアンドープ層を成長している間に、ドーピング層形成時に劣化した結晶性が回復する。このため、その上に形成される井戸層の結晶性を向上させることができ、この点からも、発光素子の発光効率が改善される。

さらに本例では、結晶成長下地基板として、低転位密度の N 型 GaN 基板  
25 601 を用いている。このため、サファイア基板を用いた場合よりも量子井戸活性層の結晶性が良好であり、上記 Si 濃度プロファイルの採用による発光効率の改善効果がより顕著となる。

なお、本例では、n 型不純物ドーピング層 701 とアンドープ層 702 の二種類

の層で障壁層を形成しているが、この二種類の n 型不純物の濃度の違う層の間に、スロープ状に濃度変化する層、階段状に濃度変化する層を挿入し、濃度変化させることによって同様の効果を得ることができる。

〈参考例 2〉

- 5 参考例 1、図 1 3 に示した半導体レーザにおいて、活性層の Si ドーピングプロファイルを図 1 5 (a)、(c) および (e) のようにした試料をそれぞれ作製・評価した。

試料 a は、図 1 5 (a) の n 型不純物ドーピングプロファイルを採用したものであり、障壁層 10 nm、井戸層 3 nm としている。

- 10 試料 b は、図 1 5 (c) の n 型不純物ドーピングプロファイルを採用したものであり、障壁層 10 nm、井戸層 3 nm とし、障壁層アンドープ領域を 5 nm、障壁層 n 型領域を 5 nm としている。

- 試料 c は、図 1 5 (e) の n 型不純物ドーピングプロファイルを採用したものであり、障壁層 10 nm、井戸層 3 nm とし、障壁層アンドープ領域を  
15 5 nm、障壁層 n 型領域を各 2.5 nm としている。

試料 a、b および c において、障壁層アンドープ領域では Si 濃度  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  未満、障壁層 n 型領域では Si 濃度 (平均値) を  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とした。結果を表 1 に示す。

〈参考例 3〉

- 20 参考例 1、図 1 3 に示した半導体レーザにおいて、障壁層 n 型領域 (n 型  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  層 701) の Si 濃度 (平均値) を  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とした試料を作製・評価した。結果を表 1 に示す。本例の Si 濃度では、発光効率はかえって低下することが明らかになった。

表1

試料	ドーピング方法	発光強度 / a.u.	発光寿命 / ns
参考例 2 試料 a	障壁層全体に一様 Siドープ	9. 0	0. 6
参考例 2 試料 b	井戸層直下に Siドープ	3. 5	0. 31
参考例 2 試料 c	Siドープ スペーサー層あり	4. 3	0. 37
参考例 1	井戸層直後に Siドープ	12	1. 0
参考例 3	井戸層直後に Siドープ	8	0. 6
実施例 1	量子井戸全体に O <sub>2</sub> ドープ	17	3. 25
実施例 2	量子井戸全体に O <sub>2</sub> ドープ	18	4. 0



#### 〈実施例 4〉

本実施例では、酸素ドーピング量子井戸活性層を有する III-V 族窒化物発光ダイオードを作製、評価した。

図 1 2 は本実施例に係る III-V 族窒化物発光ダイオードの概略断面図である。図 1 2 において、C 面を表面とする厚さ  $330\mu\text{m}$  のサファイア基板 1001 上に、厚さ  $100\text{nm}$  の低温 GaN バッファー層 1002、厚さ  $4\mu\text{m}$  の n 型 GaN コンタクト層 1003、厚さ  $3\text{nm}$  の 0 ドープ  $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$  からなる量子井戸層 1004、厚さ  $100\text{nm}$  の p 型  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  からなるキャップ層 1005、厚さ  $0.5\mu\text{m}$  の p 型 GaN コンタクト層 1006、Ni / Au の 2 層金属からなる p 電極 1007、Ti / Al の 2 層金属 n 電極 1008 が形成されている。エッチングにより n 型 GaN コンタクト層 1003 を露出させ、その上面に n 電極 1008 を形成している。

次に、図 1 2 の層構造の形成工程について説明する。各半導体層の形成には有機金属化学気相成長装置 (以下 MOCVD) を用いた。成長圧力は半導体層の成長のすべての領域で  $100\text{Torr}$  とした。また V 族元素供給源としてアンモニア (以下  $\text{NH}_3$ ) を、III 族元素供給源としてトリメチルガリウム (以下 TMG)、トリメチルアルミニウム (以下 TMA)、トリメチルインジウム (以下 TMI)、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム (以下  $(\text{EtCp})_2\text{Mg}$ )、 $\text{H}_2$  希釈  $10\text{ppm}$  のシラン (以下  $\text{SiH}_4$ )、 $\text{N}_2$  希釈  $20\%$  の酸素 ( $\text{O}_2$ ) を用い、有機金属についてはそれぞれのシリンダー温度を  $-10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  として、圧力  $760\text{Torr}$  の  $\text{N}_2$  でバブリングすることにより、その飽和蒸気を反応管内に供給した。まず、反応管内に C 面を表面とするサファイア基板 1001 を設置し、水素雰囲気下で  $1100^\circ\text{C}$  に加熱し、基板表面の清浄を行った。次に基板温度を  $500^\circ\text{C}$  とし、TMG  $5\text{sccm}$  及び  $\text{NH}_3$   $10\text{sllm}$  を供給してサファイア基板 1001 上に  $100\text{nm}$  の低温 GaN バッファー層 1002 を形成した。次に TMG の供給を中止し、基板温度を  $1100^\circ\text{C}$  とした。ついで TMG  $15\text{sccm}$ 、ドーパントとしての  $\text{SiH}_4$   $5\text{sccm}$  及び  $\text{NH}_3$   $10\text{sllm}$  を供給して基板上に厚さ  $4\mu\text{m}$  の n 型 GaN コンタクト層 1003 を形成した。つぎに、サ

ファイア基板 1001 の温度を 800℃に保持し、TMG10sccm, TMI50sccm もしくは 30sccm、 $O_2$  20sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給して基板上に膜厚 3nm の  $In_{0.2}Ga_{0.8}N$  量子井戸層 1004 を形成した。

5      このように形成した量子井戸層 1004 上に TMG15sccm, TMA5sccm, 不純物として (EtCp)2Mg 5sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給し、厚さ 100nm の p 型  $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$  キャップ層 1005 を形成した。ついで基板 1001 の温度を 1100℃に保持し、サファイア基板上に TMG15sccm, (EtCp)<sub>2</sub>Mg5sccm 及び  $NH_3$ 10slm を供給し、厚さ 0.5μm の p 型 GaN コンタクト層 1006 を形成した。その後、基板 1001 を成長装置より取り出し、Ni / Au の 2 層金属からなる p 電極 1007 を真空蒸着により形成した。また、エッチングにより n 型 GaN コンタクト層 1003 を露出させ、その上面に Ti / Al の 2 層金属からなる n 電極 1008 を真空蒸着により形成した。最後にウエハを 350μm□ に切断し、素子を得た。本実施例の発光ダイオードについて、性能評価したところ、良好な発光強度および発光寿命が得られた。

15      〈参考例 4〉

本例では、酸素を流すことなく、水分を含むアンモニアガスを用いて酸素ドーピングした量子井戸構造を作製したこと以外は実施例 2 と同様にして半導体レーザを作製し、評価した。アンモニア中の水分量は 15ppm (重量基準) とした。

20      得られた半導体レーザの量子井戸活性層を SIMS により分析したところ、酸素濃度の最大値が酸素濃度の最低値の 10 倍を超える値となった。また、本例の半導体レーザの発光強度は 10a.u 以下であった。

    〈実施例 5〉

25      本実施例は、硫黄 (S) をドーピングした量子井戸構造の活性層に関する。ドーピング種類が異なること以外は、本実施例に係る層構造は、実施例 1 の図 1 で説明したものと同様の層構造となっている。すなわち、サファイア基板 1300 上に成膜されたアンドープ GaN 層 1301 の上部に量子井戸層構造の半導体多層膜を有し、その上部に保護膜 1304 が形成されている。

量子井戸を構成する障壁層 1 3 0 2 および井戸層 1 3 0 3 は、いずれも In Ga N により構成されており、これらに S (硫黄) がドーピングされている。硫黄ドーピングは、障壁層および井戸層を成長する際、水素 ( $H_2$ ) で希釈した硫化水素 ( $H_2S$ ) を成膜室内に導入することによって行う。

- 5 硫黄を用いた場合も、酸素を用いた場合と同様、供給量に比例してキャリア濃度を制御することができる。しかし、やはり酸素ドーピングと同様、シリコンドーピングよりもドーピング効率が低く、かつ、シリコンドーピングに比べて易動度に対するキャリア濃度依存性が顕著である。したがって、量子井戸層の特性を制御することは容易ではない。さらに、酸素ドーピングと同様、ドーピングした不純物のおよそ 1 / 2 0 がキャリアを生成する。

- 加えて、硫黄のドーピング量は、酸素の場合と同じく、温度依存性が強く、高温成長では著しく低い濃度の硫黄しかドーピングされない。また、温度が低すぎる場合も硫黄が取り込まれすぎて結晶性が悪化してキャリア密度は減少する。したがって、硫黄をドーピングする場合も、酸素と同じく、発光素子の特性を向上させることのできる程度の濃度をドーピングするためのドーピング条件は、非常に狭い範囲内にあることとなる。

- 硫黄の場合も、一量子井戸あたりの濃度範囲を、 $0.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  以上  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  以下のキャリア濃度 (シート濃度)  $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以上  $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以下の元素濃度 (シート濃度) とすることにより、良好な PL 特性が安定的に得られる。なお、量子井戸構造の PL 特性は、他の層構造以外の影響は基本的には受けない。したがって上記の内容は、類似の量子井戸造を有する様々な半導体レーザや発光ダイオード等に対しても同様にあてはまる。

- 上記実施例はサファイア基板を用いたものであるが、前述した F I E L O 法により得た低転位 Ga N 基板 (表面転位密度  $10^{17}$  個以下) を用いても、上記と同様、優れた PL 特性を示す構造が得られる。

以上、実施例に基づいて本発明の内容を詳述した。これらについては、発光層にドーピングされた不純物の濃度の最大値が最小値の 5 倍以下となっており、

優れた発光特性が得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. 基板と、該基板上に設けられた、III 族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層を含む量子井戸構造の発光層とを備え、前記井戸層および障壁層
- 5 に、周期表第 6 B 族元素からなる不純物が略均一にドーピングされていることを特徴とする半導体発光素子。
2. 請求の範囲第 1 項に記載の半導体発光素子において、前記井戸層および障壁層にドーピングされた前記不純物の濃度の最大値が前記不純物の濃度の最小値の 5 倍以下であることを特徴とする半導体発光素子。
- 10 3. 請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の半導体発光素子において、前記基板が表面転位密度が  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  未満の III 族窒化物半導体基板であることを特徴とする半導体発光素子。
4. 表面転位密度が  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  未満の III 族窒化物半導体基板と、その上に設けられた、III 族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層を含む
- 15 量子井戸構造の発光層とを備え、前記発光層は、周期表第 6 B 族元素を不純物として含むことを特徴とする半導体発光素子。
5. 請求の範囲第 1 項 1 乃至第 4 項いずれかに記載の半導体発光素子において、  
前記基板と前記発光層との間に、周期表第 4 B 族元素を不純物として含む
- 20 半導体層を備えたことを特徴とする半導体発光素子。
6. 請求の範囲第 1 項乃至第 5 項いずれかに記載の半導体発光素子において、  
前記周期表第 6 B 族元素は、O または S であることを特徴とする半導体発光素子。
7. 請求の範囲第 1 項乃至第 6 項いずれかに記載の半導体発光素子において、
- 25 前記障壁層は、前記周期表第 6 B 族元素を含み n 型の導電性を有する領域を含むことを特徴とする半導体発光素子。
8. 請求の範囲第 1 項乃至第 7 項いずれかに記載の半導体発光素子において、  
前記発光層の厚みを  $d \text{ (nm)}$ 、前記周期表第 6 B 族元素の前記発光層にお

ける平均体積濃度を  $x$  ( $\text{cm}^{-3}$ )、量子井戸数を  $n$  としたときに、

$$x d \times 10^{-7} / n$$

で定義される不純物濃度が、 $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  以上であることを特徴とする半導体発光素子。

- 5 9. 請求の範囲第1項乃至第8項いずれかに記載の半導体発光素子において、前記発光層の厚みを  $d$  ( $\text{nm}$ )、前記発光層における平均キャリア濃度を  $y$  ( $\text{cm}^{-3}$ )、量子井戸数を  $n$  としたときに、

$$y d \times 10^{-7} / n$$

で定義されるキャリア濃度が、 $1.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  以上であることを特徴

- 10 とする半導体発光素子。

10. 請求の範囲第1項乃至第9項いずれかに記載の半導体発光素子において、前記障壁層は  $\text{In}$  を含むことを特徴とする半導体発光素子。

11. 周期表第6B族元素を含有するドーピングガス、III族原料ガスおよび窒素源ガスを含む混合ガスを用い、気相成長法により基板上にIII族窒

- 15 化物半導体からなる発光層を形成する工程を含み、ドーピングガスのモル流量を、III族原料ガスのモル流量よりも過剰にすることを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

12. 請求の範囲第11項に記載の半導体発光素子の製造方法において、気相成長法により、前記基板上に周期表第4B族元素を不純物として含有する

- 20 III族窒化物半導体層を形成した後、前記発光層を形成する工程を実施することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

13. 請求の範囲第12項に記載の半導体発光素子の製造方法において、周期表第4B族元素を不純物として含有するIII族窒化物半導体層を形成した後、該III族窒化物半導体層を形成するのに用いた成膜ガスをパージし、  
25 次いで前記発光層を形成することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

14. 請求の範囲第11項乃至第13項いずれかに記載の半導体発光素子の製造方法において、前記発光層は量子井戸構造を有し、前記発光層を形成する工程は、井戸層および障壁層を交互に形成する工程を含み、前記障壁層を

形成する際に前記ドーピングガスを導入することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

15. 請求の範囲第11項乃至第14項いずれかに記載の半導体発光素子の製造方法において、周期表第6B族元素は、OまたはSであることを特徴とする半導体発光素子の製造方法。
- 5

Fig.1

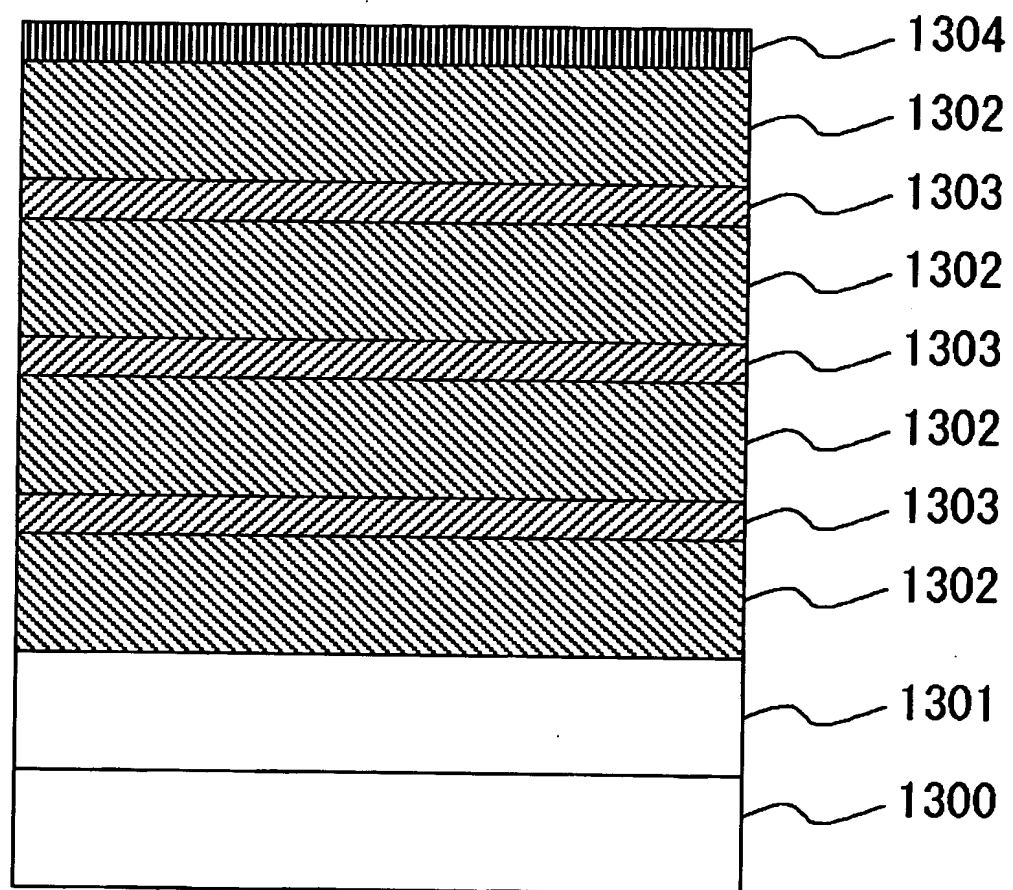




Fig.2

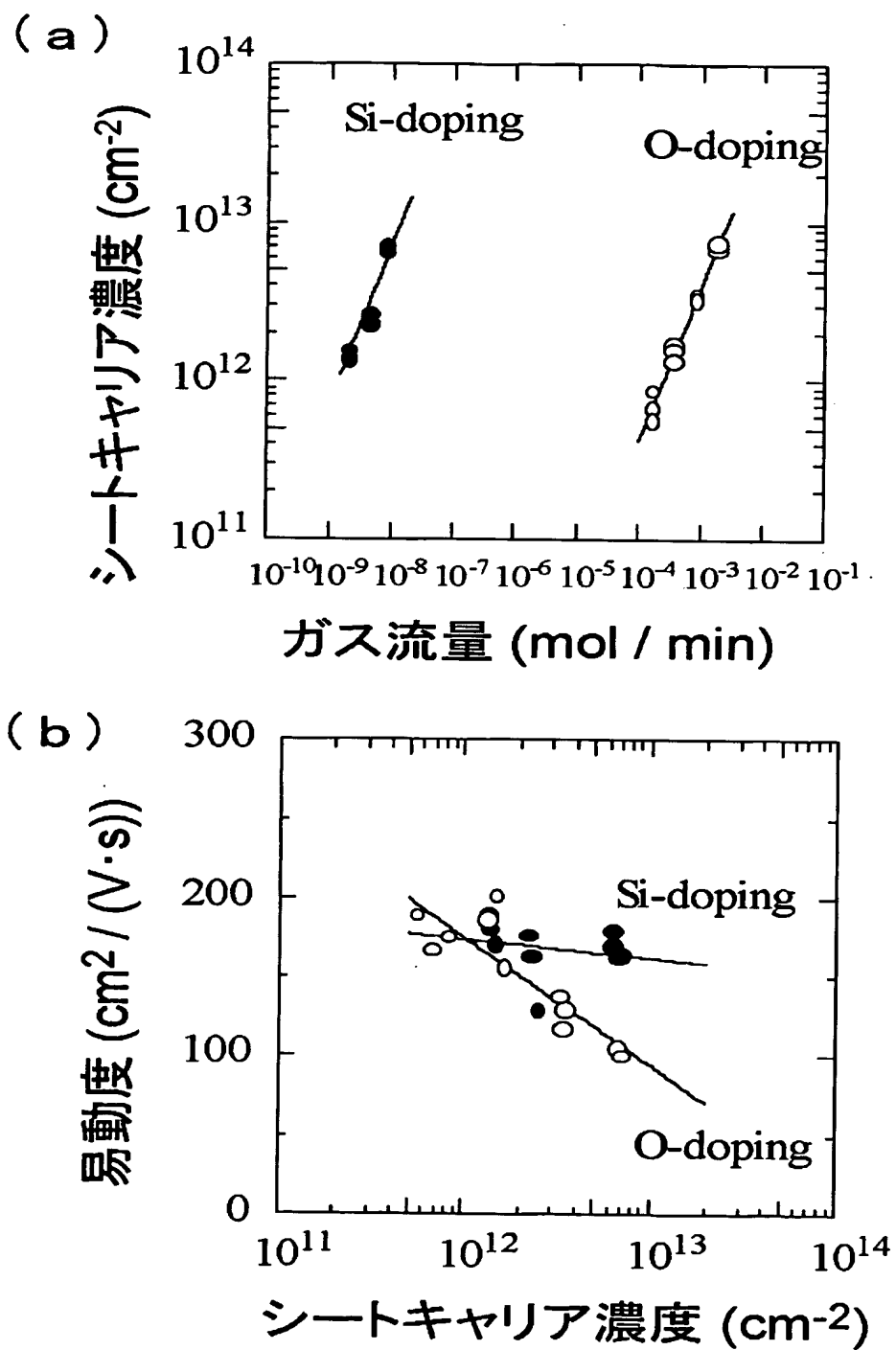


Fig.3

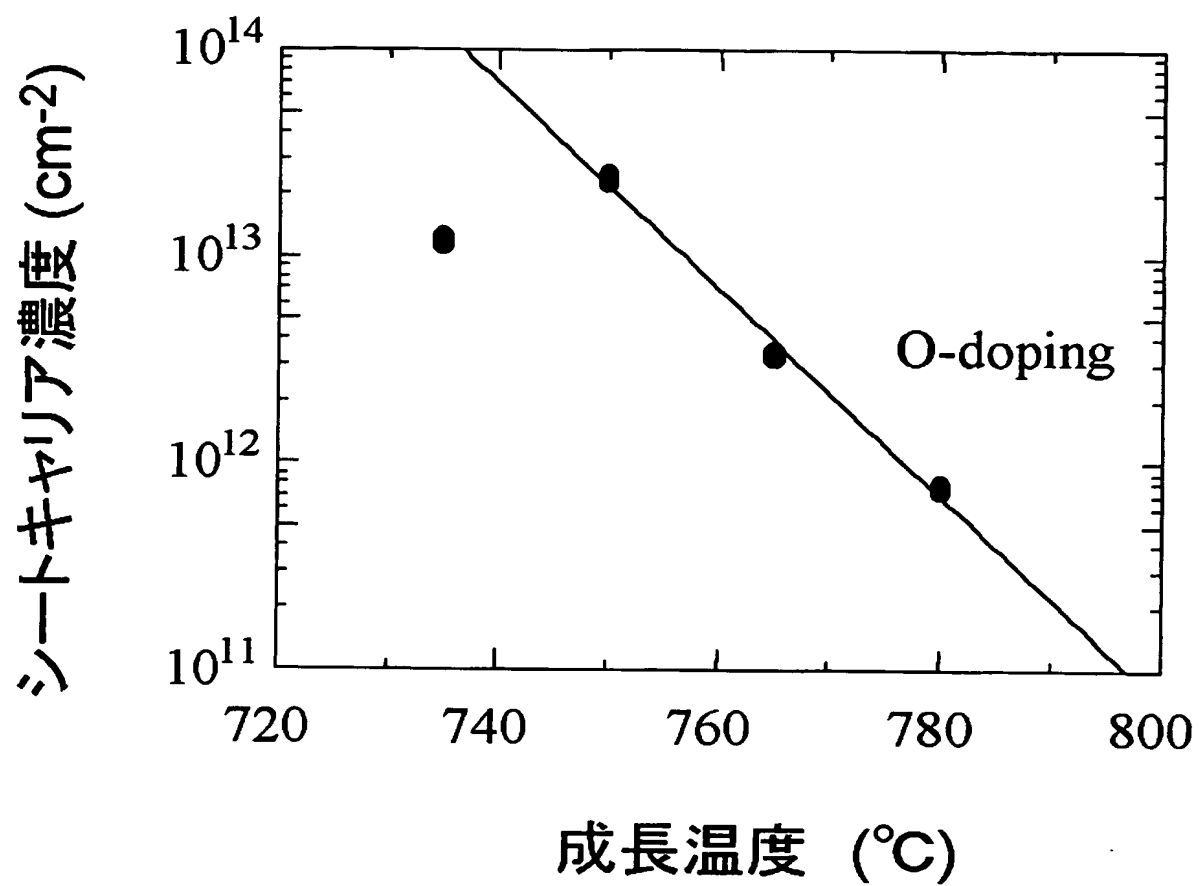
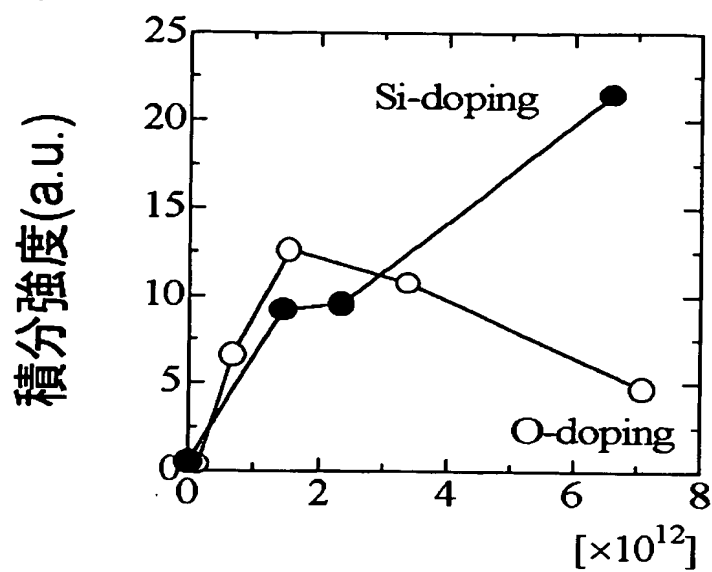


Fig.4

(a)



(b)

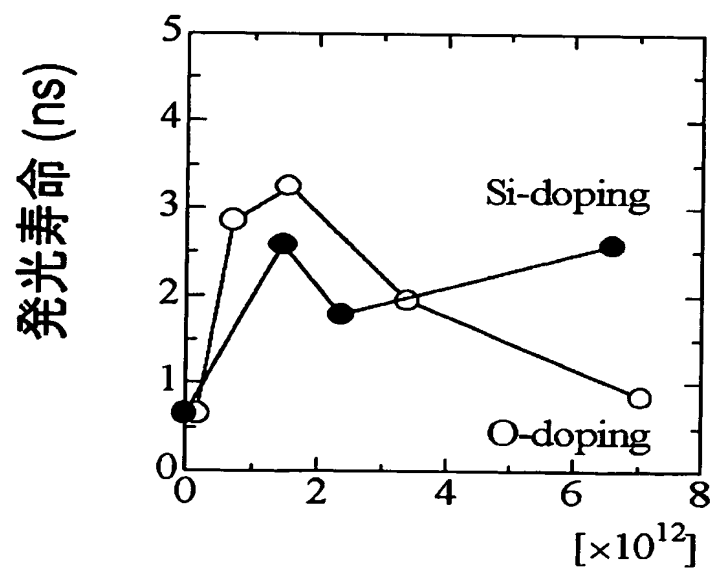
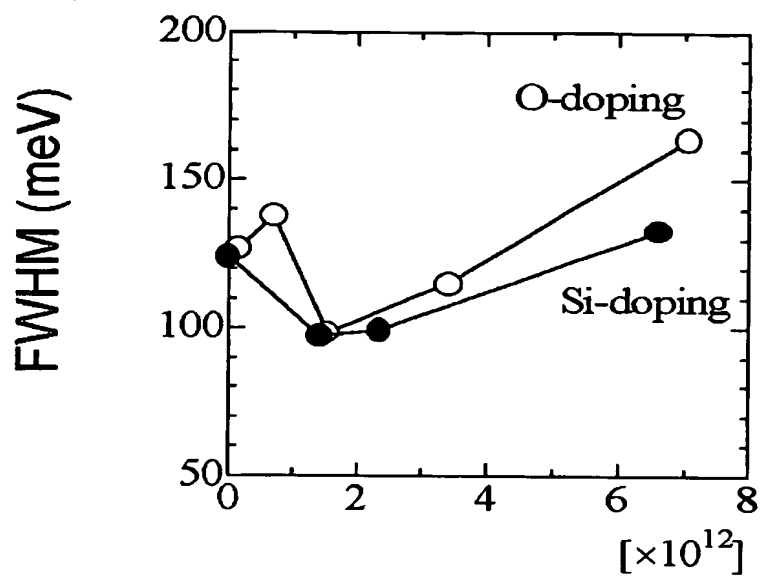
シートキャリア濃度 (cm $^{-2}$ )

Fig.5

(a)



(b)

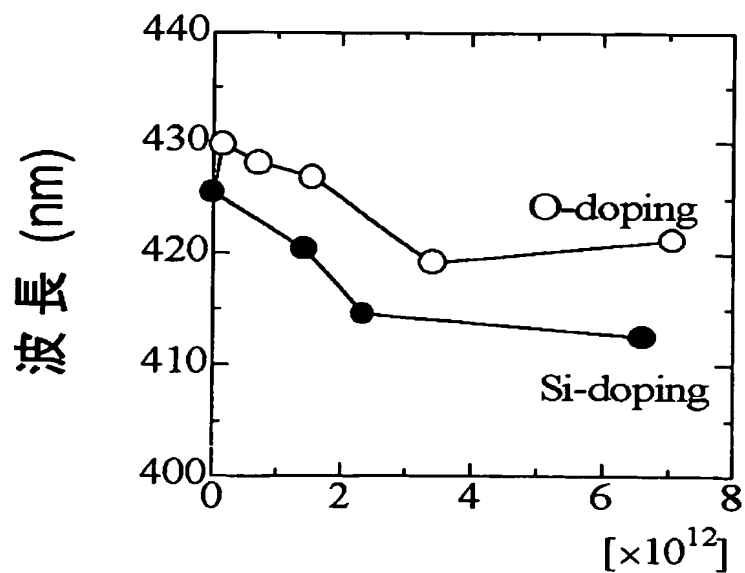
シートキャリア濃度 (cm $^{-2}$ )

Fig.6

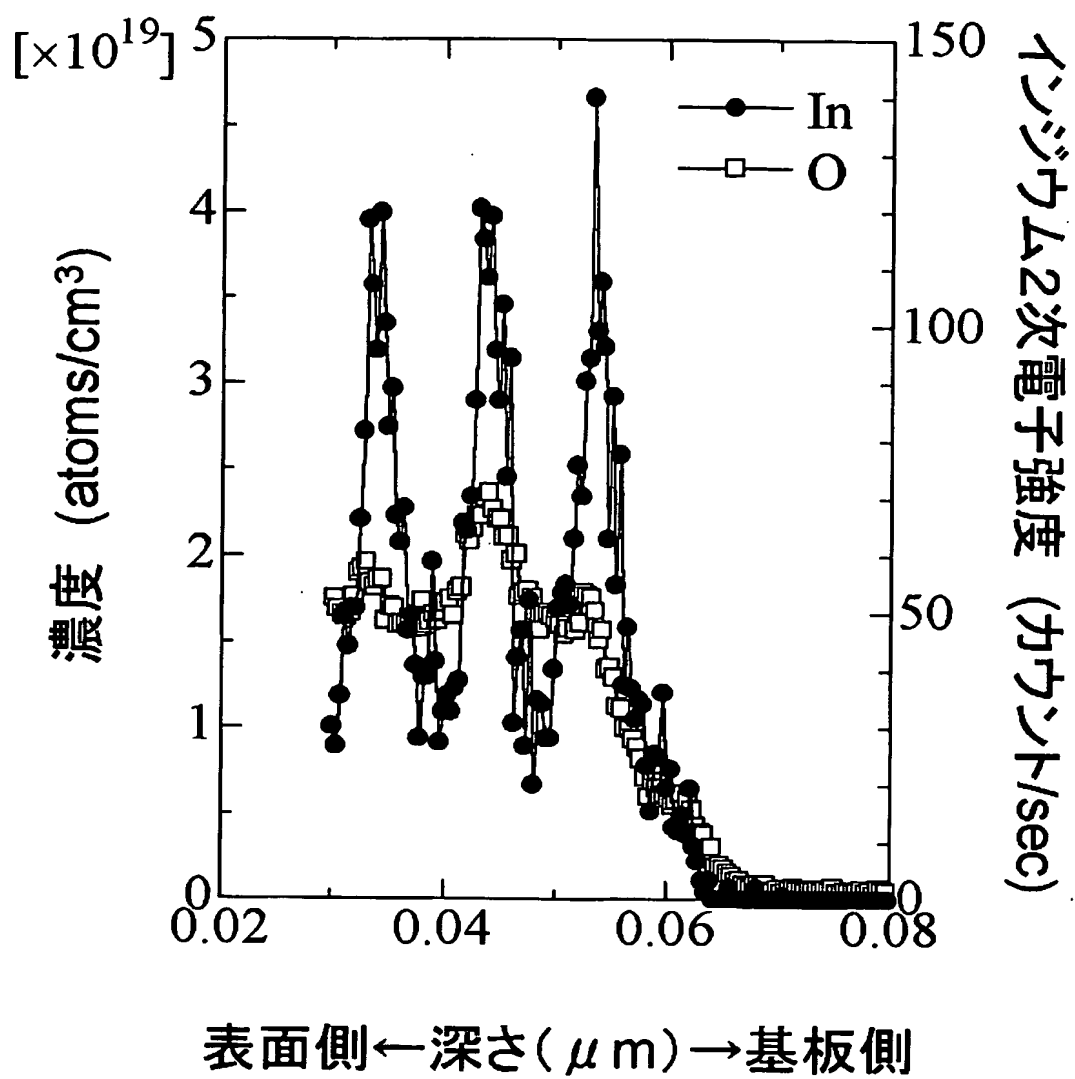


Fig.7

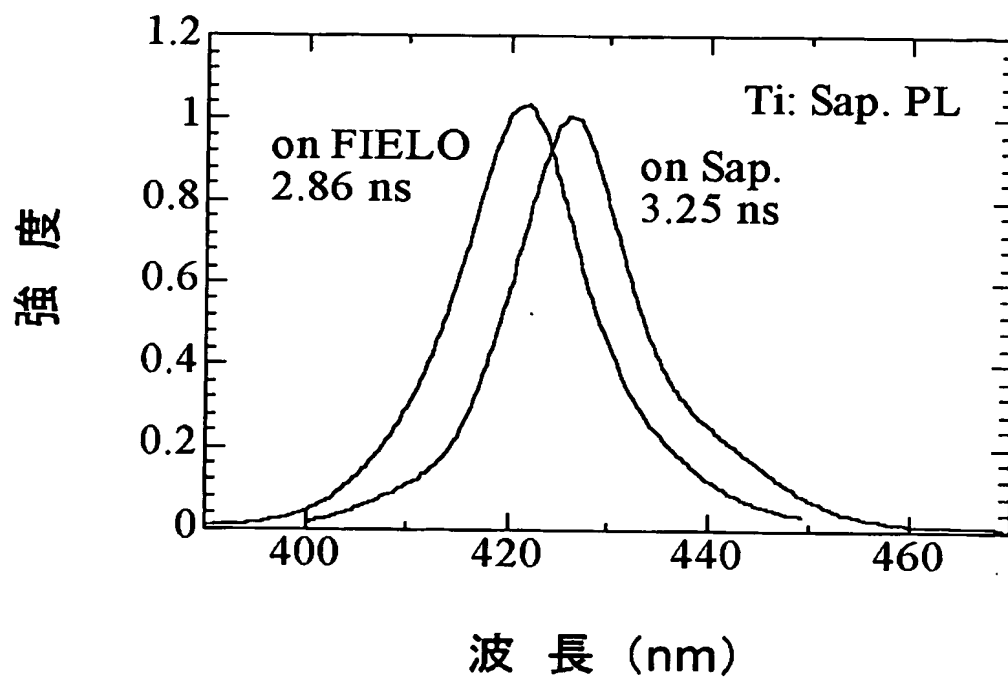


Fig.8

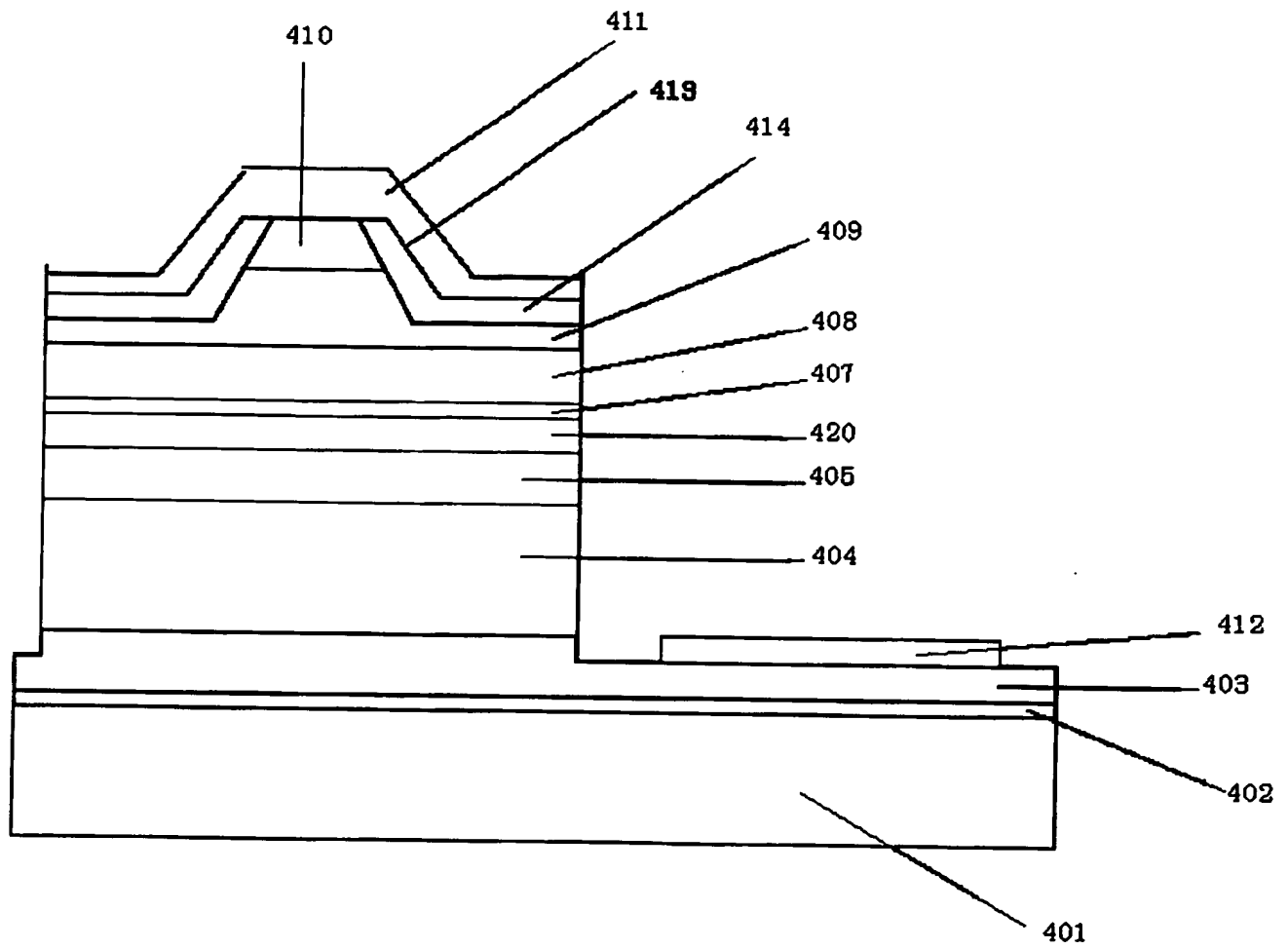


Fig.9

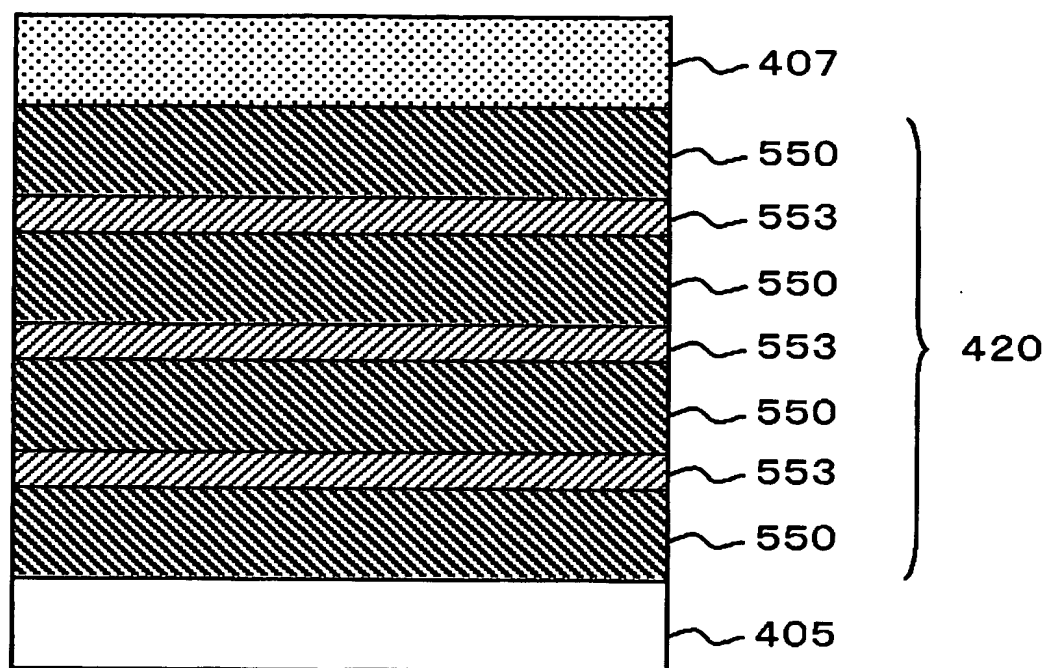




Fig.10

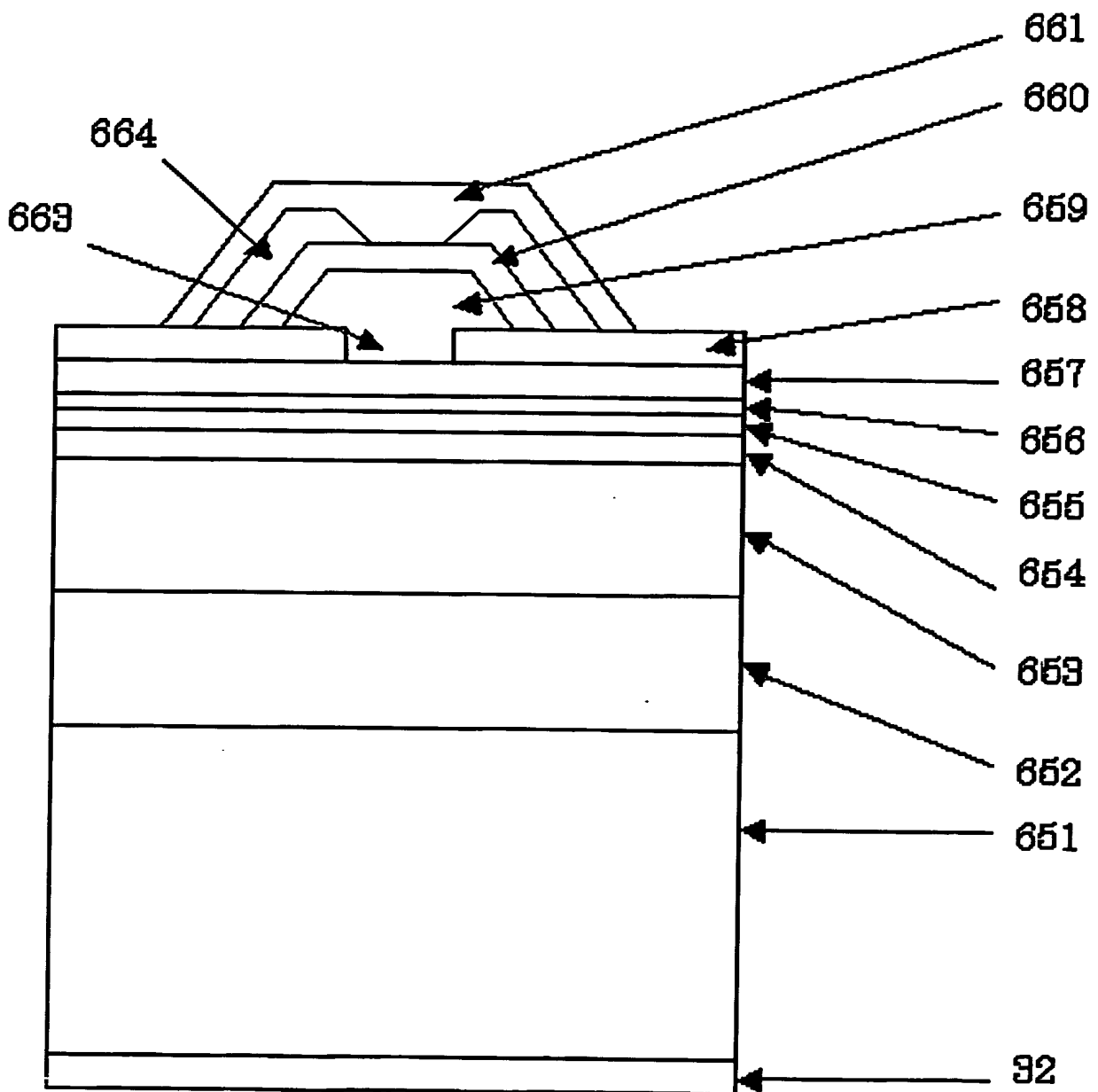


Fig.11

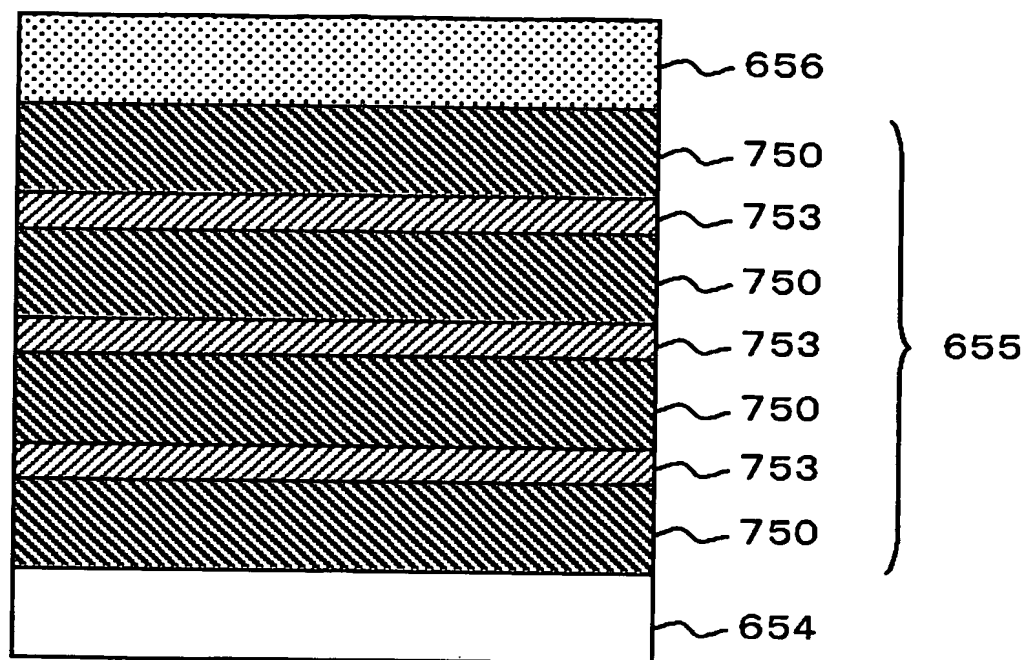


Fig.12

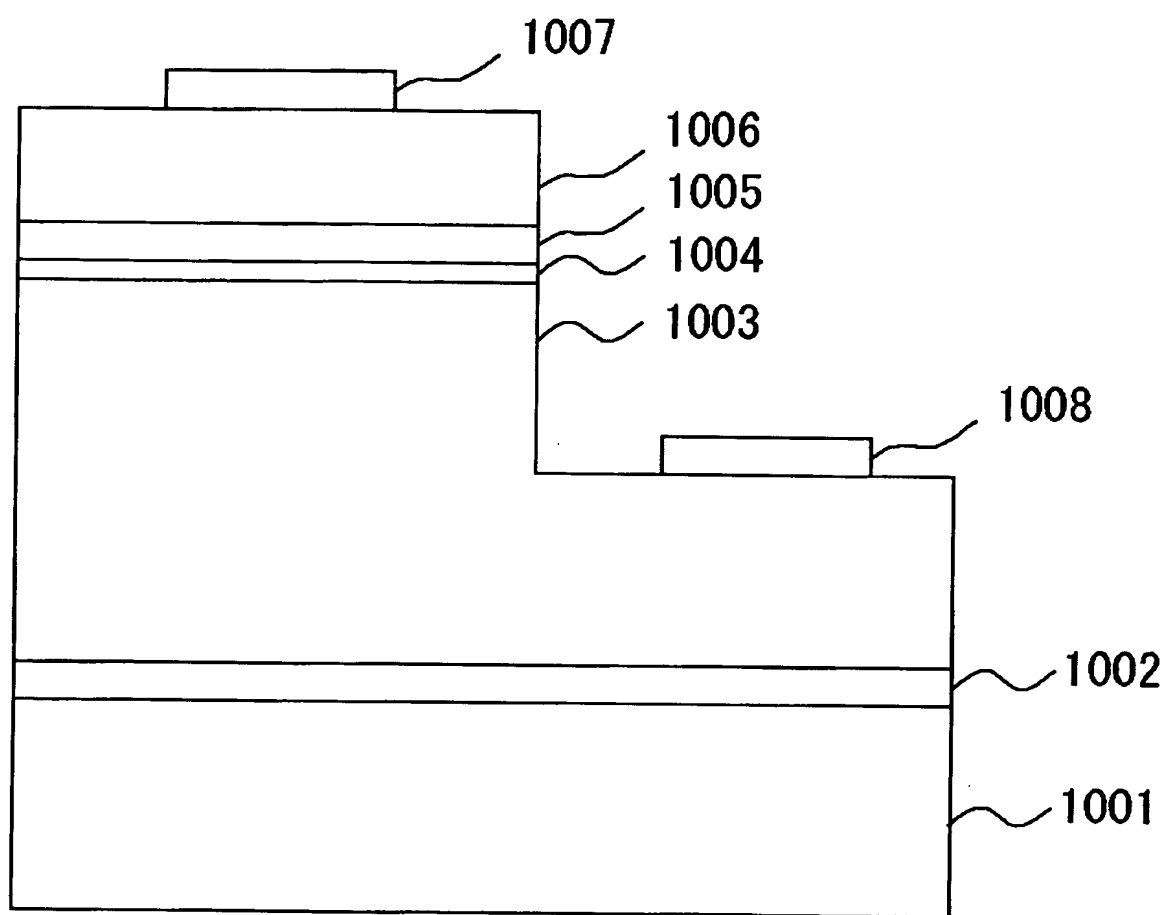


Fig.13

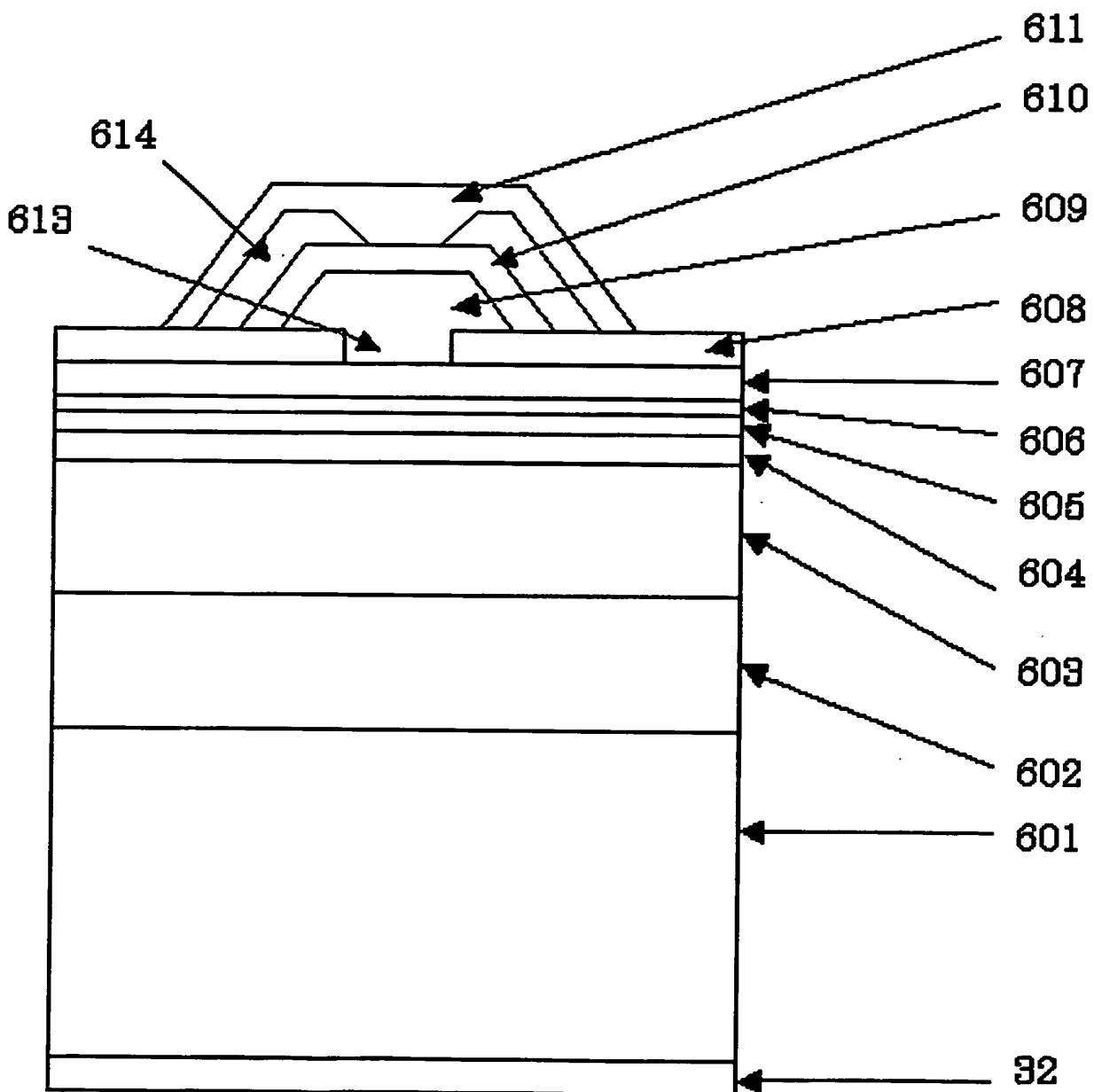


Fig.14

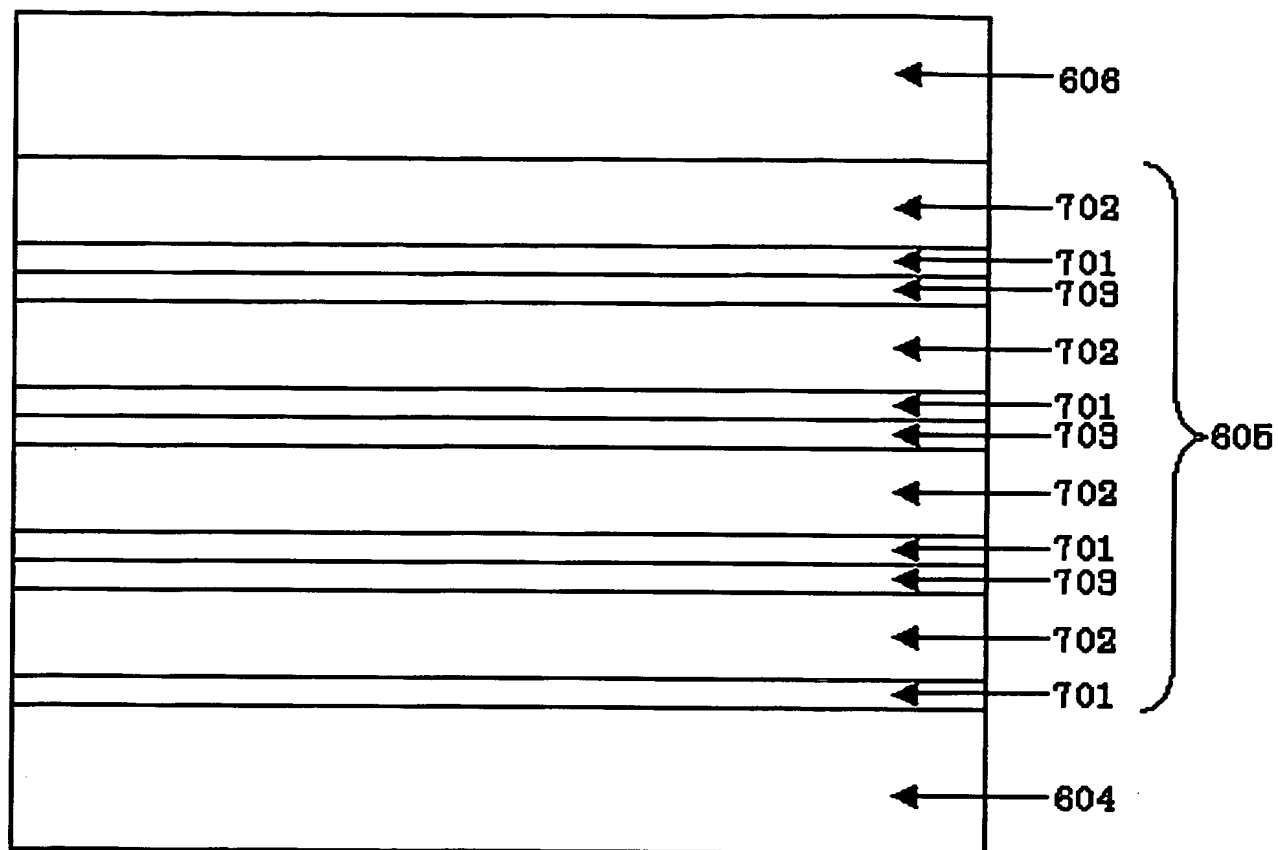
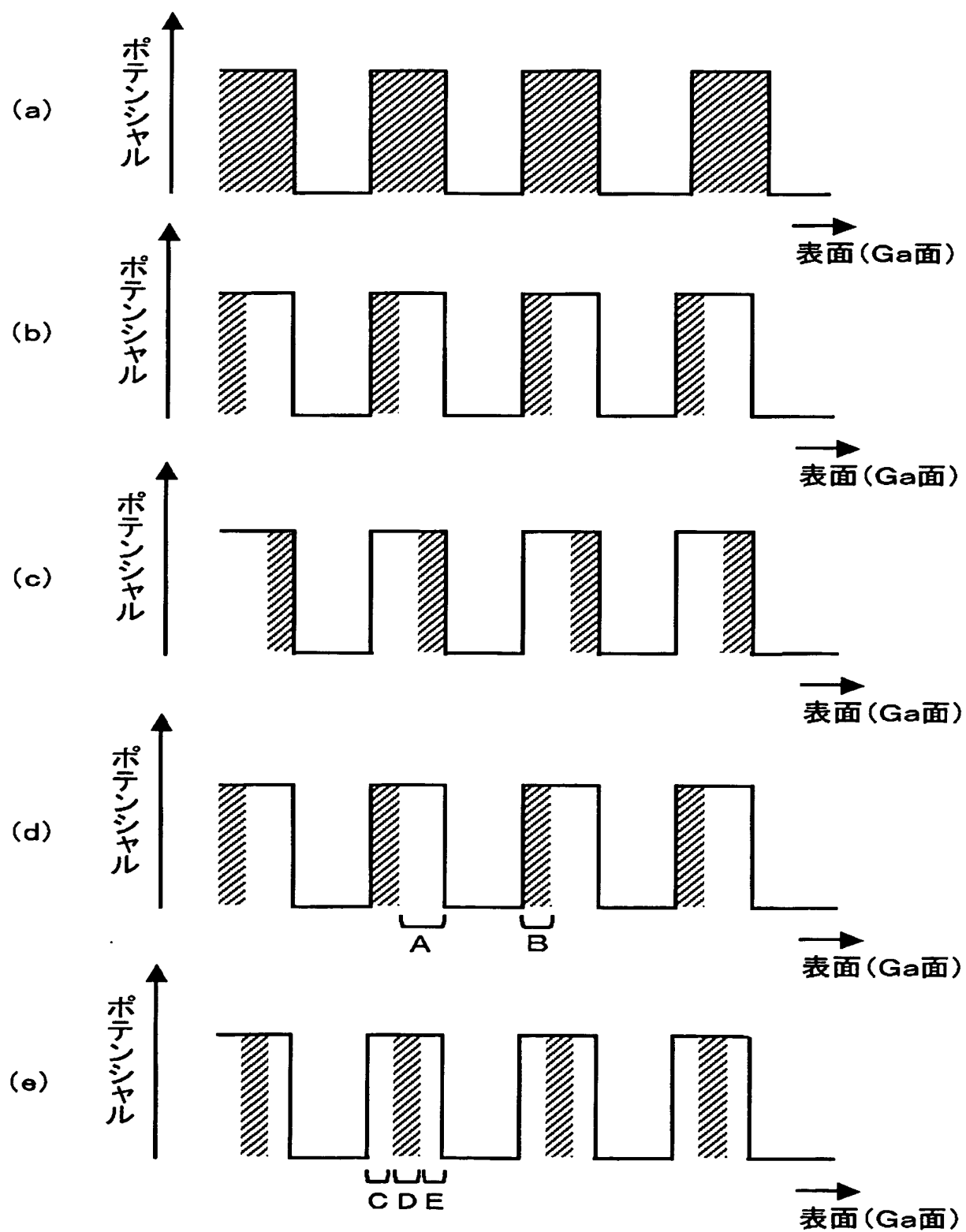


Fig.15



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/15415

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, H01S5/343

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, H01S5/343

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	GB 2323210 A (Hewlett-Packard Co.), 16 September, 1998 (16.09.98), Page 5, lines 13 to 26 & DE 19753470 A1 & JP 10-256601 A	1-10 11-15
Y A	JP 2002-185085 A (Sharp Corp.), 28 June, 2002 (28.06.02), Par. No. [0016] (Family: none)	1-10 11-15
A	JP 2001-185758 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Par. No. [0035] (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
16 March, 2004 (16.03.04)Date of mailing of the international search report  
06 April, 2004 (06.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/15415

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-164925 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 16 June, 2000 (16.06.00), Par. No. [0022] (Family: none)	1-15
A	JP 2000-133884 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 12 May, 2000 (12.05.00), Par. No. [0063] (Family: none)	1-15
E, A	JP 2002-353144 A (Ricoh Co., Ltd.), 06 December, 2002 (06.12.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-15



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, H01S5/343

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, H01S5/343

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	GB 2323210 A (Hewlett-Packard Company) 1998.09.16 Page 5, Lines 13 - 26 & DE 19753470 A1 & JP 10-256601 A	1-10 11-15
Y A	JP 2002-185085 A (シャープ株式会社) 2002.06.28 (ファミリーなし) 段落0016	1-10 11-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.03.04

国際調査報告の発送日

06.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-185758 A(豊田合成株式会社) (ファミリーなし) 段落0035	2001. 07. 06	1-15
A	JP 2000-164925 A(昭和電工株式会社) (ファミリーなし) 段落0022	2000. 06. 16	1-15
A	JP 2000-133884 A(昭和電工株式会社) (ファミリーなし) 段落0063	2000. 05. 12	1-15
EA	JP 2002-353144 A(株式会社リコー) (ファミリーなし) 全文全図	2002. 12. 06	1-15